

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
9. September 2005 (09.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/082828 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 67/08**, 67/62, 69/54, C08G 65/332, 65/26, A61L 15/60

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF Aktiengesellschaft; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001533

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:

16. Februar 2005 (16.02.2005)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2004 018 379.1

20. Februar 2004 (20.02.2004) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF Aktiengesellschaft [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 2005/082828 A1

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF (METH)ACRYLIC ACID ESTERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON (METH)ACRYLSÄUREESTERN

(57) Abstract: The invention relates to a method for production of (meth)acrylic acid esters, wherein chromanol derivatives are used as stabilisers against polymerisation. The invention also relates to the use of the thus obtained (meth)acrylic acid ester.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäureestern, im dem Chromanolderivate als Stabilisatoren gegen Polymerisation eingesetzt werden und die Verwendung der so erhältlichen (Meth)Acrylsäureester.

Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäureestern

Beschreibung

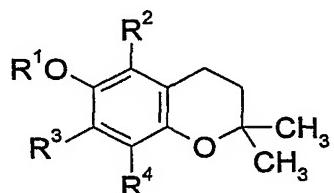
5 Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäureestern, in dem Chromanolderivate als Stabilisatoren gegen Polymerisation eingesetzt werden und die Verwendung der so erhältlichen (Meth)Acrylsäureester.

10 Es ist bekannt, daß (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester etwa durch Wärme oder Einwirkung von Licht oder Radikalbildnern leicht zur Polymerisation gebracht werden können. Da jedoch bei der Herstellung, Aufarbeitung und/oder Lagerung die Polymerisation aus sicherheitstechnischen und wirtschaftlichen Gründen verhindert oder verhindert werden muß, besteht ein ständiger Bedarf an neuen, wirksamen Polymerisationsinhibitoren.

15 Insbesondere für die Herstellung von mehrwertigen (Meth)Acrylsäureestern, die technisch beispielsweise als Radikalvernetzer für Hydrogele (Superabsorber) verwendet werden, ist es darüberhinaus erforderlich, daß die verwendeten Stabilisatoren untoxisch sind, da die Stabilisatoren in der Regel im Produkt verbleiben und so der Endverbraucher nicht belastet wird.

Bekannt sind eine Vielzahl von Stabilisatoren für (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester, im folgenden (Meth)acrylsäure(ester) genannt.

25 JP-A 60-72980 beschreibt ein Stabilisierungsmittel gegen radikalische Polymerisation oder oxidative Zersetzung, enthaltend ein Chromanderivat der Formel (!)



30 worin R¹ Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Acetyl und R² bis R⁴ Wasserstoff oder Methyl ist. Bevorzugt sind 2,2,5,7,8-Pentamethyl-6-chromanol, 2,2,5,7-Tetramethyl-6-chromanol und 2,2,8-Trimethyl-6-chromanol.

35 Offenbart wird die Stabilisierung von Vinylmonomeren im Allgemeinen und exemplarisch die Stabilisierung von Acrylsäure in einer Inertatmosphäre. Ferner wird auf die Ähnlichkeit von derartigen Chromanen mit Vitamin E hingewiesen. In den Beispielen wird die Überlegenheit von 2,2,5,7,8-Pentamethyl-6-chromanol gegenüber α -Tocopherol bei der Stabilisierung von Acrylsäure gezeigt.

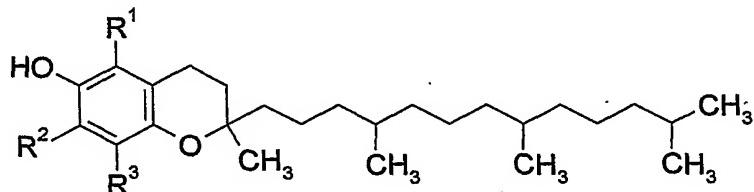
Tatsächlich werden Chromanderivate häufig als Modellsysteme für Tocopherole bzw. Vitamin E eingesetzt (s. z.B. J. Lars, G. Nilsson, H. Sievertsson, H. Selander, *Acta Chemica Scandinavica*, **22**, (1968), 3160 – 3170. Insbesondere 2,2,5,7,8-Penta-methyl-6-chromanol wird verbreitet als Modellverbindung für α -Tocopherol eingesetzt.

5

Lt. Römpf-Lexikon ist Vitamin E "eine Sammelbezeichnung für fettlösliche, natürlich vorkommende Verbindungen mit einem Chroman-Grundgerüst und einer C₁₆-Seitenkette", also Tocopherole, die ihrerseits definiert sind als "in 2-Stellung mit einem gesättigten oder ungesättigten 4,8,12-Trimethyltridecyl-Rest substituierte 3,4-Dihydro-2H-benzopyran-6-ole (6-Chromanole)".

10

Einige Vertreter solcher Tocopherole sind dargestellt in Formel (II)



15

α -Tocopherol mit R¹, R², und R³ = CH₃,
 β -Tocopherol mit R¹ und R³ = CH₃ und R² = H sowie
 γ -Tocopherol mit R² und R³ = CH₃ und R¹ = H.

20

WO 90/07485 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung (Meth)Acrylsäureestern von mehrwertigen Alkoholen durch Veresterung von (Meth)Acrylsäure mit den entsprechenden Alkoholen, in dem man als sterisch gehinderte Phenolverbindung zur Stabilisierung Tocopherole und bevorzugt wenigstens anteilsweise α -Tocopherol einsetzt. Die Stabilisierung kann auch in Gegenwart eines sauerstoffhaltigen Gases erfolgen.

25

Dabei spielt es keine Rolle, ob das Tocopherol racemisch oder enantiomerenrein eingesetzt wird.

Nachteilig an diesem Verfahren ist der vergleichsweise hohe Preis für Tocopherol und eine gemessen daran geringe Wirksamkeit.

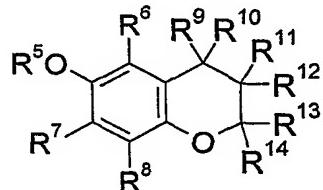
30

Aufgabe der vorliegenden Verbindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäureestern zur Verfügung zu stellen, mit dem durch einen Stabilisator die Polymerisation während der Herstellung effektiver verringert werden kann als im Stand der Technik, wobei dieser Stabilisator untoxisch sein muß.

35

Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure-estern aus (Meth)Acrylsäure und mindestens einem Alkohol in Gegenwart mindestens eines Stabilisators, in dem man als Stabilisator mindestens ein 6-Chromanolderivate der Formel (III),

5



worin

- 10 $R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}$ und R^{14} unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C₁ bis C₄-Alkyl, C₁ bis C₄-Alkyloxy oder C₆ bis C₁₂-Aryl und

R^5 zusätzlich C₁ bis C₄-Alkylcarbonyl, C₁ bis C₄-Alkyloxycarbonyl, C₆ bis C₁₂-Arylcarbonyl oder C₆ bis C₁₂-Aryloxcarbonyl,

15

wobei die genannten Reste jeweils gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochen oder durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können,

20

und R^{13} zusätzlich Chlor

bedeuten,

25 einsetzt.

Darin bedeuten

- gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochen oder durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C₁ bis C₄-Alkyl beispielsweise beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, α,α -Dimethylbenzyl, Benzhydryl, p-Tolylmethyl, 1-(p-Butylphenyl)-ethyl, 35 p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, m-Ethoxybenzyl, 2-Cyanoethyl, 2-Cyanopropyl, 2-Methoxycarbonethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2-Butoxycarbonylpropyl, 1,2-Di-(methoxycarbonyl)-ethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Butoxyethyl, Diethoxymethyl, Diethoxyethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl,

- 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxypropyl, 2-Octyloxyethyl, Chlor-methyl, 2-Chlorethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl, 1,1-Dimethyl-2-chlorethyl, 2-Methoxyisopropyl, 2-Ethoxyethyl, Butylthiomethyl, 2-Dodecylthioethyl, 2-Phenylthioethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl,
- 5 2-Aminoethyl, 2-Aminopropyl, 3-Aminopropyl, 4-Aminobutyl, 2-Methylaminoethyl, 2-Methylaminopropyl, 3-Methylaminopropyl, 4-Methylaminobutyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2-Dimethylaminopropyl, 3-Dimethylaminopropyl, 4-Dimethylaminobutyl, 2-Hydroxy-2,2-dimethylethyl, 2-Phenoxyethyl, 2-Phenoxypropyl, 3-Phenoxypropyl, 4-Phenoxybutyl, 2-Methoxyethyl, 2-Methoxypropyl, 3-Methoxypropyl, 4-Methoxybutyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Ethoxypropyl, 3-Ethoxypropyl oder 4-Ethoxybutyl und
- gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochen oder durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome
- 10 und/oder Heterocyclen substituiertes C₆ bis C₁₂-Aryl beispielsweise Phenyl, Tolyl, Xylyl, α-Naphthyl, β-Naphthyl, 4-Diphenylyl, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Trichlorphenyl, Di-fluorphenyl, Methylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl, Diethyl-phenyl, iso-Propylphenyl, tert.-Butylphenyl, Dodecylphenyl, Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Hexyloxyphenyl, Methylnaphthyl, Isopropynaphthyl, Chlor-naphthyl, Ethoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxy-phenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, Methoxyethylphenyl oder Ethoxy-methylphenyl.
- 15 Bevorzugt sind R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder C₁ bis C₄-Alkyl und besonders bevorzugt Wasserstoff oder Methyl.
- 20 Bevorzugt ist R⁵ Wasserstoff, C₁ bis C₄-Alkyl oder C₁ bis C₄-Alkylcarbonyl, besonders bevorzugt Wasserstoff oder C₁ bis C₄-Alkyl und ganz besonders bevorzugt Wasserstoff, Methyl oder Acetyl.
- 25 Insbesondere sind R⁵ und R⁹ bis R¹² jeweils Wasserstoff, R⁶, R⁷ und R⁸ jeweils unab-hängig voneinander Wasserstoff oder Methyl und R¹³ und R¹⁴ jeweils Methyl.
- 30 35 Speziell sind R⁵ und R⁹ bis R¹² jeweils Wasserstoff, R⁶, R⁷ und R⁸ jeweils Methyl und R¹³ und R¹⁴ jeweils Methyl.
- 40 Bevorzugte 6-Chromanolderivate sind 2,2,5,7,8-Pentamethyl-6-chromanol, 2,2,5,7-Tetramethyl-6-chromanol, 2,2,5,8-Tetramethyl-6-chromanol, 2,2,7,8-Tetramethyl-6-chromanol, 2,2,5-Trimethyl-6-chromanol, 2,2,7-Trimethyl-6-chromanol und 2,2,8-Trimethyl-6-chromanol, besonders bevorzugt sind 2,2,5,7,8-Pentamethyl-6-chromanol, 2,2,5,7-

Tetramethyl-6-chromanol, 2,2,5,8-Tetramethyl-6-chromanol und 2,2,7,8-Tetramethyl-6-chromanol und ganz besonders bevorzugt ist 2,2,5,7,8-Pentamethyl-6-chromanol.

6-Chromanole werden erfindungsgemäß eingesetzt in Verfahren zur Herstellung eines

5 Esters F eines Polyalkohols A mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure B, umfassend die Schritte

a) Umsetzung eines Polyalkohols A mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten 10 Carbonsäure B in Anwesenheit mindestens eines Veresterungskatalysators C

und mindestens eines Polymerisationsinhibitors D sowie gegebenenfalls eines 15 mit Wasser ein Azeotrop bildenden Lösungsmittels E unter Bildung eines Esters F,

b) gegebenenfalls Entfernen zumindest eines Teils des in a) entstehenden Wassers aus dem Reaktionsgemisch, wobei b) während und/oder nach a) erfolgen kann,

15 f) gegebenenfalls Neutralisation des Reaktionsgemischs,

h) falls ein Lösungsmittel E eingesetzt wurde gegebenenfalls Entfernen dieses Lösungsmittels durch Destillation und/oder 20

i) Strippen mit einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Gas.

Das molare Verhältnis von B zu A beträgt (je zu veresternder Hydroxygruppe im Poly-

25 alkohol A) in der Regel mindestens 1 : 1, bevorzugt mindestens 1,05:1, besonders bevorzugt mindestens 1,1:1, ganz besonders bevorzugt mindestens 1,25:1 und insbesondere mindestens 1,5:1.

Dabei kann selbstverständlich auch lediglich ein Teilumsatz eines Polyalkohols A an-

30 gestrebt werden, beispielsweise zur Herstellung von 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat oder Pentaerythritri(meth)acrylat. Dazu wird entsprechend weniger Carbonsäure B eingesetzt, wobei man jedoch in der Regel statistische Gemische erhält.

Einsetzbare Polyalkohole A sind Verbindungen, die mindestens zwei Hydroxyfunktio-

35 nen (-OH) aufweisen, bevorzugt mindestens drei, besonders bevorzugt drei bis zehn, ganz besonders bevorzugt drei bis sechs und insbesondere drei bis vier.

Die Polyalkohole können aliphatisch, cycloaliphatisch oder aromatisch sein, bevorzugt

aliphatisch oder cycloaliphatisch und ganz besonders bevorzugt aliphatisch, geradket-

40 tig oder verzweigt und gegebenenfalls substituiert mit funktionellen Gruppen.

In der Regel weisen die Polyalkohole zwei bis 50 Kohlenstoffatome auf und bevorzugt drei bis 40.

Das Molgewicht der einsetzbaren Polyalkohole beträgt in der Regel, wenn nicht anders angegeben, unter 5000 g/mol, bevorzugt unter 2500 g/mol, besonders bevorzugt unter 1500 g/mol, ganz besonders bevorzugt unter 1000 g/mol und insbesondere unter 800 g/mol.

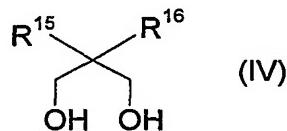
Bevorzugte Polyalkohole A sind Polyole, funktionalisierte Polyole, alkoxylierte Polyole, Zuckeralkohole, teilweise alkoxylierte Zuckeralkohole, Polyetherole, Polyesterole, zumindest teilweise alkoxylierte Polyesterole und zumindest teilweise verseifte, alkoxylierte Polyesterole.

Beispiele für Polyole sind Trimethylolbutan, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, Pentaerythrit, Glycerin, 1,2-Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 2-Ethyl-1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-Propandiol, Hydrochinon, Bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol B, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, 1,1-, 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexadiol, But-2-en-1,4-diol und But-2-in-1,4-diol.

Die Polyole können auch noch zusätzliche Funktionalitäten tragen wie z.B. Etherfunktionen (-O-), Carboxylfunktionen (-COOH) oder C₁-C₄-Alkyloxycarbonylfunktionen (Estergruppen), wobei C₁-C₄-Alkyl in dieser Schrift Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, *n*-Propyl, *n*-Butyl, *iso*-Butyl, *sek*-Butyl oder *tert*-Butyl bedeutet.

Beispiele für solche funktionalisierten Polyole sind D trimethylolpropan, Dipentaerythrit, Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, Trimethylessigsäure, Hydroxypivalinsäure und die 2-Hydroxyethyl- oder C₁-C₄-Alkylester dieser genannten Säuren.

Bevorzugte Polyole sind solche der Formel (IV):



Darin bedeuten

- 5 R^{15}, R^{16} unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁ – C₁₀-Alkyl, bevorzugt C₁ – C₄-Alkyl, C₁ – C₁₀-Hydroxyalkyl, bevorzugt Hydroxy-C₁ – C₄-Alkyl, Carboxyl oder C₁ – C₄-Alkyloxycarbonyl, bevorzugt Wasserstoff, Hydroxyméthyl und C₁ – C₄-Alkyl und besonders bevorzugt Hydroxymethyl und C₁ – C₄-Alkyl.

Dabei können die Alkylreste jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

- 10 Beispiele für R¹⁵ und R¹⁶ sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, *iso*-Butyl, *sek*-Butyl, *tert*-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Decyl, Hydroxymethyl, Carboxyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder n-Butoxycarbonyl, bevorzugt Wasserstoff, Hydroxymethyl, Methyl und Ethyl, besonders bevorzugt Hydroxymethyl, Methyl und Ethyl.
- 15 Besonders bevorzugte mehrwertige Alkohole der Formel (IV) sind Trimethylobutan, Trimethylopropan, Trimethylethan, Neopentylglykol, Pentaerythrit, 2-Ethyl-1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-Propandiol, 1,3-Propandiol, Dimethylopropionsäure, Dimethylopropionsäuremethylester, Dimethylopropionsäureethylester, Dimethylobuttersäure, Dimethylobuttersäuremethylester oder Dimethylobuttersäureethylester, bevorzugt sind
- 20 Neopentylglykol, Trimethylopropan, Pentaerythrit und Dimethylopropionsäure, ganz besonders bevorzugt sind Neopentylglykol, Trimethylopropan und Pentaerythrit und insbesondere Trimethylopropan und Pentaerythrit.

- 25 Beispiele für Zuckeralkohole sind Sorbit, Mannit, Maltit, Isomalt, Diglycerol, Threit, Erythrit, Adonit (Ribit), Arabit (Lyxit), Xylit und Dulcit (Galactit).

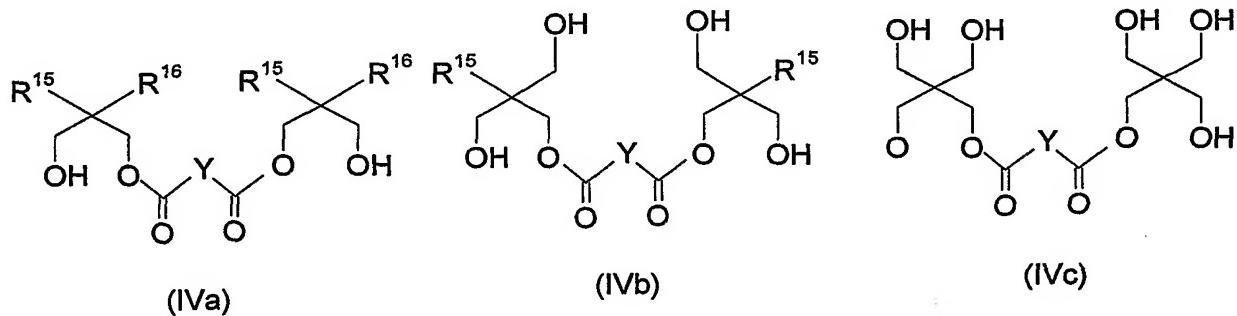
- Beispiele für Polyetherole sind Poly-THF mit einer Molmasse zwischen 162 und 2000, bevorzugt zwischen 162 und 1458, besonders bevorzugt zwischen 162 und 1098, ganz besonders bevorzugt zwischen 162 und 738 und insbesondere zwischen 162 und 378,
- 30 Poly-1,3-propandiol und Poly-1,2-propandiol mit einer Molmasse zwischen 134 und 1178, bevorzugt zwischen 134 und 888, besonders bevorzugt zwischen 134 und 598 und ganz besonders bevorzugt zwischen 134 und 308, Polyethylenglykol mit einer Molmasse zwischen 106 und 898, bevorzugt zwischen 106 und 458, besonders bevorzugt von 106 bis 400, ganz besonders bevorzugt zwischen 106 und 235 und insbesondere
- 35 Diethylenglykol, Triethylenglykol und Tetraethylenglykol.

Als Polyesterole kommen z.B. solche in Betracht, wie sie durch Veresterung von Polycarbonsäuren, vorzugsweise Dicarbonsäuren, mit den oben genannten Polyolen hergestellt werden können.

Die Ausgangsstoffe für solche Polyesterole sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt können als Polycarbonsäuren Oxalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodekandisäure, o-Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Azelainsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure 5 oder Tetrahydrophthalsäure, deren Isomere und Hydrierungsprodukte sowie veresterbare Derivate, wie Anhydride oder Dialkylester, beispielsweise C₁-C₄-Alkylester, bevorzugt Methyl-, Ethyl- oder n-Butylester, der genannten Säuren eingesetzt werden.

Als Hydroxygruppen tragende Carbonsäuren oder Lactone kommen 4-Hydroxybenzoesäure, 6-Hydroxy-2-naphthalinsäure, Pivalolacton oder ϵ -Caprolacton in Betracht. Als Polyole kommen die oben genannten mehrfunktionellen Alkohole, vorzugsweise Neopentylglykol, Trimethylopropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Dimethylopro-10 pionsäure oder Dimethyolbuttersäure in Betracht.

15 Bevorzugte Beispiele für derartige Polyesterole sind solche der Formel (IVa-c),



worin

20

R¹⁵, R¹⁶ die oben genannten Bedeutungen haben und
Y eine geradkettige oder verzweigte, gegebenenfalls substituierte Alkylen-
gruppe mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls substitu-
ierte Cycloalkylen- oder Arylengruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen
25 oder eine Einfachbindung
bedeuten.

Beispiele für Y sind eine Einfachbindung, Methylen, 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Bu-
tylen, 1,6-Hexylen, 1,7-Heptylen, 1,8-Octylen, cis-1,2-Ethenylen, trans-1,2-Ethenylen,
30 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylene, 1,2-Cyclohex-1-enylen, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexylen,
4-Carboxy-1,2-phenylen, 2-Carboxy-1,4-phenylen oder 1-Carboxy-2,4-phenylen.

Bevorzugte Gruppen Y sind 1,2-Ethylen, 1,4-Butylen und 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylen.

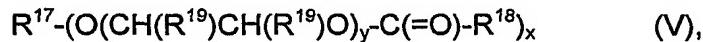
Selbstverständlich liegen herstellungsbedingt in der Regel Gemische vor, in denen zusätzlich niedere und höhere Oligomere enthalten sein können.

5

Polyester(meth)acrylate können in mehreren Stufen oder auch einstufig, wie z.B. in EP-A 279 303 beschrieben, aus (Meth)acrylsäure, Polycarbonsäure und Polyol hergestellt werden.

- 10 Ebenfalls als Polyalkohole einsetzbar sind alkoxylierte Polyole und Polyesterole, die durch Umsetzung eines Polyols oder Polyesterols mit mindestens einem Alkylenoxid erhältlich sind.

- 15 Es lassen sich auch solche Verbindungen der Formel (V) enthaltende Reaktionsgemische darstellen.



worin

20

- R^{17} ein mehrwertiger, geradkettiger oder verzweigter C₂-C₁₀-Alkylrest,
 R^{18} unabhängig voneinander ein geradkettiger oder verzweigter C₂-C₁₀-Alkenylrest,
 R^{19} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl,
x unabhängig voneinander eine positive ganze Zahl von 2 oder größer und
25 y unabhängig voneinander für x=2 eine Zahl von 3 bis 8 und für x=3 oder größer
eine Zahl von 2 bis 7 ist.

Der zugrundeliegende Alkohol weist dabei die Formel (Va) auf,



worin R^{17} , R^{19} , x und y wie oben definiert sind.

- 35 Die Verbindungen der Formel (V) sind in der Regel 2 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisende mehrwertige Alkohole (Va), die mit zwischen 2 und 8 Alkylenoxideinheiten pro Hydroxygruppe alkoxyliert sind und deren endständige Hydroxygruppe jeder Alkylenoxidkette mit einer 2 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisenden ungesättigten Carbonsäure oder deren Ester verestert ist. Bevorzugt handelt es sich bei dem Startalkohol um einen 3 – 6 Kohlenstoffatome aufweisenden mehrwertigen Alkohol, der bevorzugt 2 bis 40 4 Hydroxygruppen trägt. Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Startalkohol um Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, 1,3-Propandiol, Propylenglykol, 1,4-Butan-

diol oder Butylenglykol. Ganz besonders bevorzugt sind Trimethylolpropan, Glycerin und Pentaerythrit als Startalkohol.

- 5 Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, *iso*-Butylenoxid, Vinyloxiran und/oder Styroloxid.

Die Alkylenoxidkette kann bevorzugt aus Ethylenoxid-, Propylenoxid- und/oder Butylenoxideinheiten zusammengesetzt sein. Eine solche Kette kann sich aus einer Spezies eines Alkylenoxides oder aus einem Gemisch von Alkylenoxiden zusammensetzen.

- 10 10 Wird ein Gemisch verwendet, können die unterschiedlichen Alkylenoxideinheiten statistisch oder als Block oder Blöcke einzelner Spezies vorliegen. Bevorzugt ist als Alkylenoxid Ethylenoxid, Propylenoxid oder ein Gemisch daraus, besonders bevorzugt ist es Ethylenoxid oder Propylenoxid und ganz besonders bevorzugt Ethylenoxid. Somit ist bevorzugt ein Rest R¹⁹ pro Alkylenoxideinheit Wasserstoff und der andere Methyl oder 15 Wasserstoff, besonders bevorzugt sind beide Reste R¹⁹ Wasserstoff.

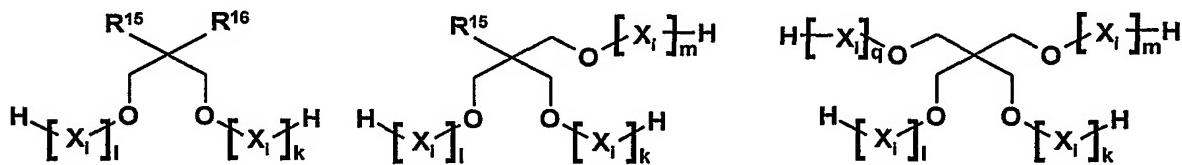
Die bevorzugte Anzahl der Alkylenoxideinheiten in jeder Kette ist abhängig von der Anzahl der Ketten.

- 20 Häufig liegen die Verbindungen der Formel (V) als Gemisch von Verbindungen, die durch diese Formel beschrieben werden, und Nebenprodukten des Herstellungsprozesses vor.

- 25 Insbesondere bevorzugt sind unter diesen Verbindungen (V) die je Hydroxygruppe bis zu sechsfach, besonders bevorzugt die bis zu vierfach und ganz besonders bevorzugt die vierfach ethoxylierten Verbindungen, im folgenden Verbindungen (Vb) genannt. Diese weisen eine erhöhte Hydrolysestabilität auf.

- 30 Denkbar sind auch solche Verbindungen (V), bei denen für x = 2 y Werte von 0, 1 oder 2 und für x = 3 y Werte von 0 oder 1 annehmen kann.

Bevorzugte Beispiele für alkoxylierte Polyole sind die Alkoxylierungsprodukte (Vla), (Vlb) oder (Vlc) von Polyolen der Formel (IV),



- R^{15}, R^{16} die oben genannten Bedeutungen haben,
 k, l, m, q unabhängig voneinander je für eine ganze Zahl von 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5, besonders bevorzugt 3 bis 5 und insbesondere 4 steht und
 5 jedes X_i für $i = 1$ bis k , 1 bis l , 1 bis m und 1 bis q unabhängig voneinander ausgewählt sein kann aus der Gruppe -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O-,
 -CH(CH₃)-CH₂-O-, -CH₂-C(CH₃)₂-O-, -C(CH₃)₂-CH₂-O-, -CH₂-CHVin-O-,
 -CHVin-CH₂-O-, -CH₂-CHPh-O- und -CHPh-CH₂-O-, bevorzugt aus der
 10 Gruppe -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O- und -CH(CH₃)-CH₂-O-, und beson-
 sonders bevorzugt -CH₂-CH₂-O-,

worin Ph für Phenyl und Vin für Vinyl steht.

- Bevorzugt handelt es sich dabei um ein- bis fünffach, besonders bevorzugt drei- bis
 15 fünfach und ganz besonders bevorzugt vierfach ethoxyliertes, propoxyliertes oder ge-
 mischt ethoxyliertes und propoxyliertes und insbesondere ausschließlich ethoxyliertes
 Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Trimethylolethan oder Pentaerythrit.

- Unter diesen besonders bevorzugt sind solche mehrwertigen Alkohole der Formel
 20 (Vlb).

- Gleichermaßen bevorzugt ist ein ein bis 20fach, bevorzugt ein bis zehnfach, besonders
 bevorzugt zwei bis zehnfach, ganz besonders bevorzugt zwei bis fünffach, insbesonde-
 re drei bis fünfach und speziell drei bis vierfach alkoxyliertes, bevorzugt ethoxyliertes,
 25 propoxyliertes oder gemischt-ethoxyliert-propoxyliertes und besonders bevorzugt etho-
 xyliertes Glycerin (hier ausnahmsweise berechnet in mol Alkoxygruppen pro mol Gly-
 cerin).

- Die angegebenen Alkoxylierungsgrade beziehen sich dabei jeweils auf den mittleren
 30 Alkoxylierungsgrad.

- Das zahlenmittlere Molgewicht M_n der alkoxylierten Polyole beträgt bevorzugt nicht
 mehr als 1000 g/mol, besonders bevorzugt nicht mehr als 800 g/mol und ganz beson-
 ders bevorzugt nicht mehr als 550 g/mol.

- 35 Die Angaben zum zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molekulargewicht M_n und M_w
 beziehen sich hier auf gelpermeationschromatographische Messungen, wobei Polysty-
 rrol als Standard und Tetrahydrofuran als Elutionsmittel verwendet wurde. Die Methode
 ist im Analytiker Taschenbuch Bd. 4, Seiten 433 bis 442, Berlin 1984 beschrieben.

- 40 Beispiele für alkoxylierte Zuckeralkohole sind solche Verbindungen, die aus Zuckeral-
 koholen, beispielsweise aus den oben aufgeführten Zuckeralkoholen, durch Alkoxylie-

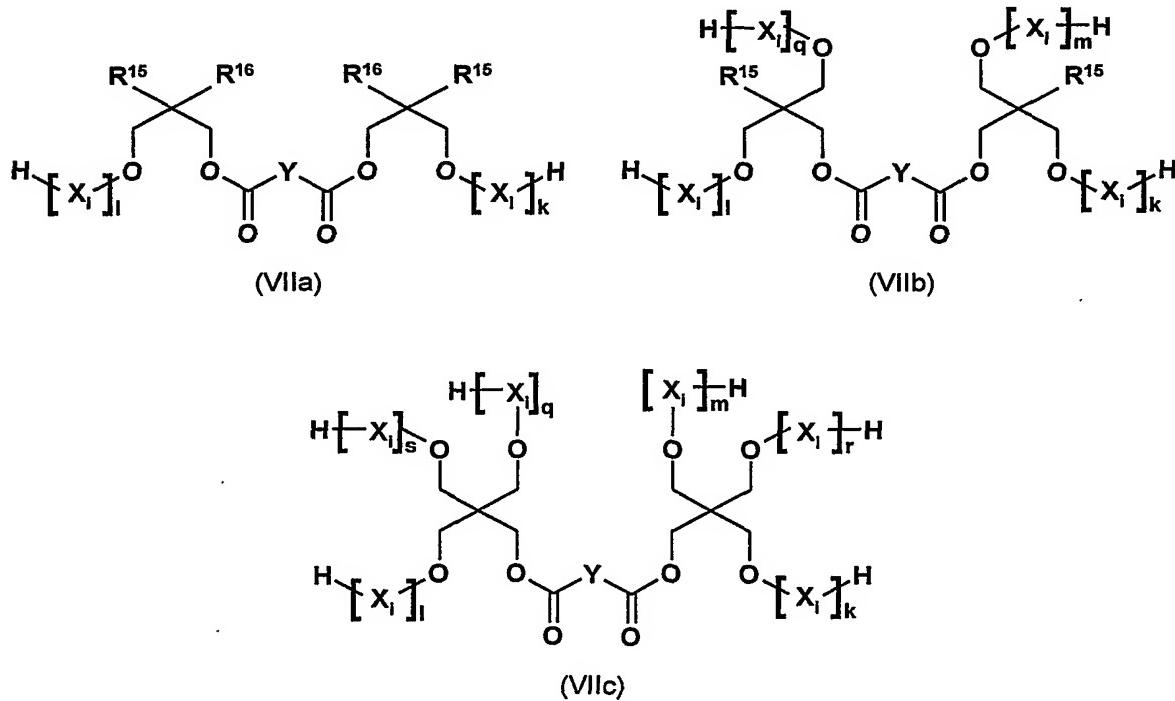
rung, beispielsweise mit den oben aufgeführten Alkylenoxiden, bevorzugt mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und ganz besonders bevorzugt mit Ethylenoxid erhältlich sind.

5 Beispiele dafür sind

- die aufgeführten Tetrole, die im statistischen Mittel pro mol Zuckeralkohol 2 – 30fach, bevorzugt 2 – 20fach, besonders bevorzugt 3-10fach und insbesondere 3, 4, 5, 6, 7 oder 8fach alkoxyliert sind,
- 10
- die aufgeführten Pentole, die im statistischen Mittel pro mol Zuckeralkohol 3 – 35fach, bevorzugt 3-28fach, besonders bevorzugt 4 - 20fach und insbesondere 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10fach alkoxyliert sind,
- 15
- höhere Zuckeralkohole, die im statistischen Mittel pro mol Zuckeralkohol 4 - 50fach, bevorzugt 6 - 40fach, besonders bevorzugt 7 - 30fach, ganz besonders bevorzugt 8-20fach und insbesondere 10 - 15fach alkoxyliert sind.

Bevorzugte alkoxylierte Zuckeralkohole sind solche, bei denen mindestens eine
20 Hydroxygruppe des Zuckeralkohols nicht alkoxyliert ist.

Bevorzugte Beispiele für alkoxylierte Polesterole sind solche der Formel (VIIa-c),



25 worin

- R¹⁵, R¹⁶, Y
k, l, m, q, r, s die oben genannten Bedeutungen haben,
unabhängig voneinander je für eine ganze Zahl von 1 bis 30, bevorzugt 1 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 10 und insbesondere 1 bis 5 steht und
- jedes X_i für i = 1 bis k, 1 bis l, 1 bis m, 1 bis q, 1 bis r und 1 bis s unabhängig voneinander ausgewählt sein kann aus der Gruppe -CH₂-CH₂-O-,
-CH₂-CH(CH₃)-O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-, -CH₂-C(CH₃)₂-O-,
-C(CH₃)₂-CH₂-O-, -CH₂-CHVin-O-, -CHVin-CH₂-O-, -CH₂-CHPh-O-
und -CHPh-CH₂-O-, bevorzugt aus der Gruppe -CH₂-CH₂-O-,
-CH₂-CH(CH₃)-O- und -CH(CH₃)-CH₂-O-, und besonders bevorzugt
-CH₂-CH₂-O-,
- worin Ph für Phenyl und Vin für Vinyl steht,
bedeuten.
- Bevorzugt handelt es sich dabei um unalkoxyliertes oder ein- bis zehnfach, besonders bevorzugt zwei- bis fünffach ethoxyliertes, propoxyliertes oder gemischt ethoxyliertes und propoxyliertes, mit Adipinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure oder Isophthalsäure verstiertes Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Trimethylolethan oder Pentaerythrit.
- Die Umsetzung der Alkohole mit einem Alkylenoxid ist dem Fachmann an sich bekannt. Mögliche Durchführungsformen finden sich in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, 1979, Thieme Verlag Stuttgart, Hrsg. Heinz Kropf, Band 6/1a, Teil 1, Seiten 373 bis 385.
- Werden gemischt alkoxylierte Alkohole verwendet, so können die darin enthaltenen unterschiedlichen Alkoxygruppen zueinander im molaren Verhältnis von beispielsweise 0,05 – 20 : 1, bevorzugt 0,1 – 10 : 1 und besonders bevorzugt 0,2 – 5 : 1 stehen.
- An die Viskosität der einsetzbaren Polyalkohole werden keine besonderen Ansprüche gestellt, außer daß sie bei einer Temperatur bis zu ca. 80 °C problemlos pumpbar sein sollten, bevorzugt sollten sie eine Viskosität unter 1000 mPas aufweisen, bevorzugt unter 800 mPas und ganz besonders bevorzugt unter 500 mPas.
- Werden als Polyalkohole drei- oder höherwertige Polyalkohole in die Reaktion eingesetzt, so kann es für deren Verwendung als Radikalvernetzer sinnvoll sein, die Polyalkohole lediglich teilumzusetzen. Dies bedeutet, daß bei einem n-wertigen Polyalkohol lediglich mindestens 2 der n Hydroxygruppen mit der Carbonsäure B umgesetzt werden.

Für n=3 beträgt der Umsetzungsgrad mindestens 2, für n=4 mindestens 2, bevorzugt mindestens 2,5 und besonders bevorzugt mindestens 3, für n=5 oder größer mindestens 2, bevorzugt mindestens 3 und besonders bevorzugt mindestens 4.

- 5 In einem solchen Fall berechnet sich der einzusetzende stöchiometrische Überschuß an Carbonsäure B auf den angestrebten Umsetzungsgrad, beträgt also beispielsweise das 2/n-fache der oben angegebenen molaren Überschüsse. Selbstverständlich kann die Umsetzung auch, z.B. durch Kühlung oder Verdünnung, abgebrochen werden, wenn der gewünschte Umsetzungsgrad erreicht ist.
- 10 Einsetzbare ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren B sind solche Verbindungen, die mindestens eine Carboxylgruppe (-COOH), bevorzugt eine, und mindestens eine, bevorzugt eine, ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisen.
- 15 Die einsetzbaren Carbonsäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch oder aromatisch sein, bevorzugt aliphatisch oder cycloaliphatisch und ganz besonders bevorzugt aliphatisch, geradkettig oder verzweigt und gegebenenfalls substituiert mit funktionellen Gruppen.
- 20 In der Regel weisen die Carbonsäuren drei bis zehn Kohlenstoffatome auf, bevorzugt drei bis fünf und besonders bevorzugt drei bis vier.

Beispiele für ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren B sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Maleinsäure einschließlich deren Anhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Vinylsigsäure, Allylessigsäure oder Crotonsäure.

Bevorzugte Carbonsäuren B sind α,β -ungesättigte Carbonsäuren.

30 Besonders bevorzugt sind Methacrylsäure und Acrylsäure, in dieser Schrift (Meth)acrylsäure genannt, ganz besonders bevorzugt ist Acrylsäure.

In einer alternativen Ausführungsform der Erfindung kann die Herstellung der (Meth)Acrylsäureester auch durch eine Umesterung anstelle einer Veresterung erfolgen. Dazu wird anstatt einer Carbonsäure B ein C₁-C₄-Alkylester einer Carbonsäure B eingesetzt, also ein Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, Isobutyl- oder tert.-Butylester einer Carbonsäure B, bevorzugt ein Methyl-, Ethyl- oder n-Butylester, besonders bevorzugt ein Methyl- oder Ethylester und ganz besonders bevorzugt ein Methylester.

40 Einsetzbare Veresterungskatalysatoren C sind Schwefelsäure, Aryl- oder Alkylsulfonsäuren oder Gemische davon. Beispiele für Arylsulfonsäuren sind Benzolsulfonsäure, para-Toluolsulfonsäure oder Dodecylbenzolsulfonsäure, Beispiele für Alkylsulfonsäure-

ren sind Methansulfonsäure, Ethansulfonsäure oder Trifluormethansulfonsäure. Auch stark saure Ionentauscher oder Zeolithe sind als Veresterungskatalysatoren einsetzbar. Bevorzugt sind Schwefelsäure und Sulfonsäuren, besonders bevorzugt Schwefelsäure und para-Toluolsulfonsäure.

5

Wird die Reaktion anstelle einer Veresterung als eine Umesterung durchgeführt, so kann man als Katalysatoren für die Herstellung von (Meth)acrylsäureestern durch Umesterung beispielsweise Titanalkoholate einsetzen, deren Alkylgruppen C₁ - C₄ – Alkylreste darstellen, z.B. Tetramethyl-, Tetraethyl-, Tetraisopropyl-, Tetrapropyl, Tetraiso-10 butyl- und Tetrabutyltitannat (siehe z.B. EP-B1 298 867, EP-A2 960 877). Weiterhin werden als Katalysatoren u. a. Titanphenolate (DE-OS 200 86 18), Metallchelatverbindungen von z. B. Hafnium, Titan, Zirkon oder Calcium, Alkali- und Magnesiumalkoholate, organische Zinnverbindungen, wie beispielsweise Dimethylzinnoxid oder Diphenylzinnoxid, oder Calcium- und Lithiumverbindungen, beispielsweise -Oxide, -Hydroxyde, 15 -Carbonate oder -Halogenide vorgeschlagen.

Für das erfindungsgemäße Verfahren können sämtliche im Stand der Technik beschriebenen Umesterungskatalysatoren eingesetzt werden, vorzugsweise Titan-, Magnesium- oder Aluminiumalkoholate, besonders bevorzugt Titanalkoholate und insbesondere Titantetramethanolat, -ethanolat, -iso-propanolat und n-butanolat.

Erfindungsgemäß wesentlich ist, daß mindestens ein Chromanolderivat der Formel (III) als Polymerisationsinhibitor D während der Ver- oder Umesterung anwesend ist. Selbstverständlich können auch 2 oder mehr anwesend sein, bevorzugt ist ein Chromanolderivat anwesend.

Gegebenenfalls zusätzlich dazu einsetzbare Polymerisationsinhibitoren D sind beispielsweise Phenole wie

30 Alkylphenole, beispielsweise o-, m- oder p-Kresol (Methylphenol), 2-tert.-Butyl-4-methylphenol, 6-tert.-Butyl-2,4-dimethyl-phenol, 2,6-Di-tert.-Butyl-4-methylphenol, 2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, 2,4-di-tert.-Butylphenol, 2-Methyl-4-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylphenol, oder 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol), 4,4'-Oxydiphenyl, 3,4-Methylendioxydiphenol (Sesamol), 3,4-Dimethylphenol, Hydrochinon, Brenzcatechin (1,2-Dihydroxybenzol), 2-(1'-Methylcyclohex-1'-yl)-4,6-dimethylphenol, 2- oder 4-(1'-Phenyl-eth-1'-yl)-phenol, 2-tert-Butyl-6-methylphenol, 2,4,6-Tris-tert-Butylphenol, 2,6-Di-tert.-butylphenol, 2,4-Di-tert.-butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, Nonylphenol [11066-49-2], Octylphenol [140-66-9], 2,6-Dimethylphenol, Bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol B, Bisphenol C, Bisphenol S, 3,3',5,5'-Tetrabromobisphenol A, 40 2,6-Di-tert-Butyl-p-kresol, Koresin® der BASF AG, 3,5-Di-tert-Butyl-4-hydroxybenzoësäuremethylester, 4-tert-Butylbrenzcatechin, 2-Hydroxybenzylalkohol, 2-Methoxy-4-methylphenol, 2,3,6-Trimethylphenol, 2,4,5-Trimethylphenol, 2,4,6-Trimethylphenol,

- 2-Isopropylphenol, 4-Isopropylphenol, 6-Isopropyl-m-Kresol, n-Octadecyl- β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butan, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol, 1,3,5,-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, 1,3,5,-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionyloxyethyl-isocyanurat, 1,3,5-Tris-(2,6-dimethyl-3-hydroxy-4-tert-butylbenzyl)-isocyanurat oder Pentaerythrit-tetrakis-[β -(3,5,-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat], 2,6-Di-tert.-butyl-4-dimethylaminomethyl-phenol, 6-iso.-Butyl-2,4-dinitrophenol, 6-sek.-Butyl-2,4-dinitrophenol, Irganox® 565, 1141, 1192, 1222 und 1425 der Firma Ciba Spezialitätenchemie, 3-(3',5'-Di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäure-octadecylester, 3-(3',5'-Di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäurehexadecylester, 3-(3',5'-Di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäureoctylester, 3-Thia-1,5-pentandiol-bis-[(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat], 4,8-Dioxa-1,11-undecandiol-bis-[(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat], 4,8-Dioxa-1,11-undecandiol-bis-[(3'-tert.-butyl-4'-hydroxy-5'-methylphenyl)propionat], 1,9-Nonandiol-bis-[(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat], 1,7-Heptandiamin-bis[3-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäureamid], 1,1-Methandiamin-bis[3-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäureamid], 3-(3',5'-di-tert.-Butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäure-hydrazid, 3-(3',5'-Methyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäurehydrazid, Bis(3-tert.-Butyl-5-ethyl-2-hydroxy-phen-1-yl)methan, Bis(3,5-di-tert.-Butyl-4-hydroxy-phen-1-yl)methan, Bis[3-(1'-methylcyclohex-1'-yl)-5-methyl-2-hydroxy-phen-1-yl]methan, Bis(3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-methyl-phen-1-yl)methan, 1,1-Bis(5-tert.-Butyl-4-hydroxy-2-methyl-phen-1-yl)ethan, Bis(5-tert.-Butyl-4-hydroxy-2-methyl-phen-1-yl)sulfid, Bis(3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-methyl-phen-1-yl)sulfid, 1,1-Bis(3,4-Dimethyl-2-hydroxy-phen-1-yl)-2-methylpropan, 1,1-Bis(5-tert.-Butyl-3-methyl-2-hydroxy-phen-1-yl)-butan, 1,3,5-Tris[1'-(3",5"-di-tert.-Butyl-4"-hydroxy-phen-1"-yl)-meth-1'-yl]-2,4,6-trimethylbenzol, 1,1,4-Tris(5'-tert.-Butyl-4'-hydroxy-2'-methyl-phen-1'-yl)butan,

Aminophenole, wie z.B. para-Aminophenol, 3-Diethylaminophenol

- 30 Nitrosophenole, wie z.B. para-Nitrosophenol, p-Nitroso-o-Kresol,
- Alkoxyphenole, beispielsweise 2-Methoxyphenol (Guajacol, Brenzcatechinmonomethylether), 2-Ethoxyphenol, 2-Isopropoxyphenol, 4-Methoxyphenol (Hydrochinonmonomethylether), Mono- oder Di-tert.-Butyl-4-methoxyphenol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3-Hydroxy-4-methoxybenzylalkohol, 2,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzyl-alkohol (Syringaalkohol), 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (Vanillin), 4-Hydroxy-3-ethoxybenzaldehyd (Ethylvanillin), 3-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd (Isovanillin), 1-(4-Hydroxy-3-methoxy-phenyl)ethanon (Acetovanillon), Eugenol, Dihydroeugenol, Isoeugenol,

Tocopherole, wie z.B. α -, β -, γ -, δ - und ε -Tocopherol, Tocol, α -Tocopherolhydrochinon,
sowie 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-hydroxybenzofuran (2,2-Dimethyl-7-hydroxycu-
5 maran), Trolox®, Gallussäure, Ferulasäure, Zimtsäure und deren Derivate

Chinone und Hydrochinone

Hydrochinon oder Hydrochinonmonomethylether, 2,5-Di-*tert*.-Butylhydrochinon,
10 2-Methyl-p-hydrochinon, 2,3-Dimethylhydrochinon, Trimethylhydrochinon, 4-Methyl-
brenzcatechin, *tert*-Butylhydrochinon, 3-Methylbrenzcatechin, Benzochinon, 2-Methyl-
p-hydrochinon, 2,3-Dimethylhydrochinon, Trimethylhydrochinon, 3-Methylbrenz-
catechin, 4-Methylbrenzcatechin, *tert*-Butylhydrochinon, 4-Ethoxyphenol, 4-Butoxy-
phenol, Hydrochinonmonobenzylether, p-Phenoxyphenol, 2-Methylhydrochinon, 2,5-Di-
15 *tert*.-Butylhydrochinon, Tetramethyl-p-benzochinon, Diethyl-1,4-cyclohexandion-2,5-di-
carboxylat, Phenyl-p-benzochinon, 2,5-Dimethyl-3-benzyl-p-benzochinon, 2-Isopropyl-
5-methyl-p-benzochinon (Thymochinon), 2,6-Diisopropyl-p-benzochinon, 2,5-Dimethyl-
3-hydroxy-p-benzochinon, 2,5-Dihydroxy-p-benzochinon, Embelin, Tetrahydroxy-p-
benzochinon, 2,5-Dimethoxy-1,4-benzochinon, 2-Amino-5-methyl-p-benzochinon,
20 2,5-Bisphenylamino-1,4-benzochinon, 5,8-Dihydroxy-1,4-naphthochinon, 2-Anilino-
1,4,naphthochinon, Anthrachinon, N,N-Dimethylindoanilin, N,N-Diphenyl-p-benzochi-
nondiimin, 1,4-Benzochinondioxim, Coerulignon, 3,3'-Di-*tert*-butyl-5,5'-dimethyl-
diphenochinon, p-Rosolsäure (Aurin), 2,6-Di-*tert*-butyl-4-benzyliden-benzochinon,
2,5-Di-*tert*.-Amylhydrochinon,

25

N-Oxyle

4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-
N-oxyl, 4-Acetoxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-
30 oxyl, 4,4',4"-Tris(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl)-phosphit, 3-Oxo-2,2,5,5-tetra-
methyl-pyrrolidin-N-oxyl, 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-methoxypiperidin, 1-Oxyl-2,2,6,6-
tetramethyl-4-trimethylsilyloxy piperidin, 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-2-ethyl-
hexanoat, 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-stearat, 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-
piperidin-4-yl-benzoat, 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-(4-*tert*-butyl)benzoat,
35 Bis(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-succinat, Bis(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-
piperidin-4-yl)-adipat, 1,10-Dekandisäure-bis(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-
ester, Bis(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-n-butylmalonat, Bis(1-Oxyl-2,2,6,6-
tetramethylpiperidin-4-yl)-phthalat, Bis(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-iso-
phthalat, Bis(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-terephthalat, Bis(1-Oxyl-2,2,6,6-
40 tetramethylpiperidin-4-yl)-hexahydrotetraphthalat, N,N'-Bis(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-
piperidin-4-yl)-adipinamid, N-(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-caprolactam,
N-(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-dodecylsuccinimid, 2,4,6-Tris-[N-butyl-N-

(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)triazin, N,N'-Bis(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-N,N'-bis-formyl-1,6-diaminohexan, 4,4'-Ethylenbis(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperazin-3-on)

5 aromatische Amine, Phenylendiamine

N,N-Diphenylamin, N-Nitroso-diphenylamin, Nitrosodiethylanilin, N,N'-Dialkyl-para-phenylendiamin, wobei die Alkylreste gleich oder verschieden sein können und jeweils unabhängig voneinander aus 1 bis 4 Kohlenstoffatome bestehen und geradkettig oder verzweigt sein können, beispielsweise N,N'-Di-*iso*-butyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-*iso*-propyl-p-phenylendiamin, Irganox 5057 der Firma Ciba Spezialitätenchemie, N,N'-Di-*iso*-butyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-*iso*-propyl-p-phenylendiamin, p-Phenylendiamin, N-Phenyl-p-Phenylendiamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, N-Isopropyl-N-phenyl-p-phenylendiamin, N,N'Di-sec-butyl-p-phenylendiamin (Kerobit® BPD der BASF AG), N-Phenyl-N'-isopropyl-p-phenylendiamin (Vulkanox® 4010 der Bayer AG), N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, Imoinodibenzyl, N,N'-Diphenylbenzidin, N-Phenyltetraanilin, Acridon, 3-Hydroxydiphenylamin, 4-Hydroxydiphenylamin

20 Sulfonamide

Als Stabilisator wirksame Sulfonamide sind beispielsweise in der DE-A 10258329 beschrieben

25 Oxime

Oxime können beispielsweise Aldoxime, Ketoxime oder Amidoxime sein, wie beispielsweise in der DE 10139767 beschrieben bevorzugt Diethylketoxim, Acetonoxim, Methylmethyleketoxim, Cyclohexanonoxim oder andere aliphatische Oxime beziehungsweise deren Reaktionsprodukte mit Alkylübertragungsreagenzien

Hydroxylamine

N,N-Diethylhydroxylamin,

35 Harnstoffderivate

Harnstoff oder Thioharnstoff

40 phosphorhaltige Verbindungen

Triphenylphosphin, Triphenylphosphit, Hypophosphorige Säure oder Triethylphosphit

schwefelhaltige Verbindungen

Diphenylsulfid, Phenothiazin, Ovothiole, weitere schwefelhaltige Naturstoffe wie Cy-
stein

5

Metallsalze

Kupfer oder Metallsalze, beispielsweise Kupfer-, Mangan-, Cer-, Nickel-, Chrom-
-chlorid, -dithiocarbamat, -sulfat, -salicylat oder –acetat

10

Bevorzugt sind die genannten Phenole und Chinone, besonders bevorzugt sind Hydro-
chinon, Hydrochinonmonomethylether, 2-tert.-Butyl-4-methylphenol, 6-tert.-Butyl-2,4-
dimethyl-phenol, 2,6-Di-tert.-Butyl-4-methylphenol, 2,4-di-tert.-Butylphenol, Triphe-
nolphosphit, Hypophosphorige Säure, CuCl₂ und Guajacol, ganz besonders bevorzugt
15 sind Hydrochinon und Hydrochinonmonomethylether.

15

Unter den aufgeführten zusätzlichen Stabilisatoren sind solche bevorzugt, die aerob
sind, d.h. solche, die zur Entfaltung ihrer vollen Inhibitorwirkung die Anwesenheit von
Sauerstoff erfordern.

20

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft Stabilisatorgemische, ent-
haltend mindestens ein 6-Chromanolderivate gemäß Formel (III) und mindestens einen
Stabilisator ausgewählt aus der Gruppe umfassend Phenole, Chinone und Hydrochi-
none, N-Oxyle, aromatische Amine, Phenylendiamine, Sulfonamide, Oxime, Hydroxy-
lamine, Harnstoffderivate, phosphorhaltige Verbindungen, schwefelhaltige Verbindun-
25 gen und Metallsalze.

Bevorzugte Stabilisatorgemische enthalten mindestens ein 6-Chromanolderivate ge-
mäß Formel (III) und mindestens einen Stabilisator ausgewählt aus der Gruppe umfas-
send Phenole, Hydrochinone, N-Oxyle, und schwefelhaltige Verbindungen.

30

Besonders bevorzugte Stabilisatorgemische enthalten mindestens ein 6-
Chromanolderivate gemäß Formel (III) und mindestens einen Stabilisator ausgewählt
aus der Gruppe umfassend Phenole und schwefelhaltige Verbindungen.

35

Ganz besonders bevorzugt sind Stabilisatorgemische, enthaltend mindestens ein 6-
Chromanolderivate gemäß Formel (III) und mindestens einen Stabilisator ausgewählt
aus der Gruppe umfassend Phenothiazin, Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether
und Hypophosphorige Säure.

40

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die vorste-
hend beschriebenen Stabilisatorgemische in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur

Herstellung eines Esters F eines Polyalkohols A mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure B eingesetzt.

- Besonders bevorzugt wird die Veresterung der ethylenisch ungesättigten Carbonsäure 5 B mit einem Polyalkohol A in Gegenwart von, bezogen auf das Veresterungsgemisch, 0,01 – 5 Gew.-% mindestens eines 6-Chromanolderivats und bis zu 1000 ppm mindestens eines weiteren Polymerisationsinhibitors ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenothiazin, Hydrochinonmonomethylether, und Hypophosphorige Säure durchgeführt.
- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform wird zur weiteren Unterstützung der Stabilisierung wird die Reaktion in Gegenwart eines sauerstoffhaltigen Gase durchgeführt, bevorzugt Luft oder ein Gemisch aus Luft und Stickstoff (Magerluft). Dazu wird bevorzugt die Reaktionszone und/oder die in der Anlage eingebauten Wärmetauscher, z.B. Destillationseinheiten oder Reaktoren, mit einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Gas oder Gasgemisch, z.B. Stickstoff, Luft, Stickstoff – Sauerstoff – Gemische, Argon, Helium, Kohlenstoffdi- oder –monooxid, vorzugsweise Luft oder Luft-Stickstoffgemische, insbesondere solche mit einem Sauerstoffgehalt von 0,1 bis zu 15 Vol%, bevorzugt von 0,5 bis zu 10 Vol% und ganz besonders bevorzugt solche Luft-Stickstoffgemische mit einem Sauerstoffgehalt von 1 bis 5 Vol% kontinuierlich gespült. Bevorzugt wird das Spülgas entlang der vorhandenen Wärmetauscherflächen geleitet, besonders bevorzugt in einem vorhandenen Zwangs- oder Naturumlaufverdampfer.
- 15 20 25 30 35 40
- Dazu wird das Spülgas druck- oder volumengeregelt durch eine geeignete, an sich bekannte, nicht beschränkte Zuführvorrichtung in der Nähe der vorhandenen Wärmetauscherfläche eindosiert, so daß der, bevorzugt kontinuierliche, Spülgasstrom im Gegen- oder Gleichstrom zur Flüssigkeit entlang der Wärmetauscherfläche geführt wird. Einsetzbare Lösungsmittel E sind besonders solche, die sich zur azeotropen Entfernung des Reaktionswassers, falls gewünscht, eignen, vor allem aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe oder Gemische davon. Vorzugsweise kommen n-Pantan, n-Hexan, n-Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol oder Xylol zur Anwendung. Besonders bevorzugt sind Cyclohexan, Methylcyclohexan und Toluol.
- Für die Veresterung können die dem Fachmann bekannten Herstell- und/oder Aufarbeitungsverfahren von mehrwertigen Alkoholen angewendet werden, beispielsweise die in DE-A 199 41 136, DE-A 38 43 843, DE-A 38 43 854, DE-A 199 37 911, DE-A 199 29 258, EP-A 331 845, EP 554 651 oder US 4 187 383 beschriebenen.

Im allgemeinen kann die Veresterung wie folgt durchgeführt werden:

Die Veresterungsapparatur besteht aus einem gerührten Reaktor, bevorzugt aus einem Reaktor mit Umlaufverdampfer und einer aufgesetzten Destillationseinheit mit Kondensator und Phasentrenngefäß.

Bei dem Reaktor kann es sich beispielsweise um einen Reaktor mit Doppelwandheizung oder/und innenliegenden Heizschlangen handeln. Vorzugsweise wird ein Reaktor mit außenliegendem Wärmetauscher und Natur- oder Zwangsumlauf, d.h. unter Verwendung einer Pumpe, besonders bevorzugt Naturumlauf, bei dem der Kreislaufstrom ohne mechanische Hilfsmittel bewerkstelligt wird, eingesetzt.

Selbstverständlich kann die Reaktion auch in mehreren Reaktionszonen, beispielsweise einer Reaktorkaskade aus zwei bis vier, bevorzugt zwei bis drei Reaktoren durchgeführt werden.

Geeignete Umlaufverdampfer sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben in R. Billet, Verdampfertechnik, HTB-Verlag, Bibliographisches Institut Mannheim, 1965, 53. Beispiele für Umlaufverdampfer sind Rohrbündelwärmetauscher, Plattenwärmetauscher, etc.

Selbstverständlich können im Umlauf auch mehrere Wärmetauscher vorhanden sein.

Die Destillationseinheit ist von an sich bekannter Bauart. Dabei kann es sich um eine einfache Destillation handeln, die gegebenenfalls mit einem Spritzschutz ausgestattet ist, oder um eine Rektifikationskolonne. Als Kolonneneinbauten kommen prinzipiell alle gängigen Einbauten in Betracht, beispielsweise Böden, Packungen und/oder Schüttungen. Von den Böden sind Glockenböden, Siebböden, Ventilböden, Thormannböden und/oder Dual-Flow-Böden bevorzugt, von den Schüttungen sind solche mit Ringen, Wendeln, Sattelkörpern oder Geflechten bevorzugt.

In der Regel sind 5 bis 20 theoretische Böden ausreichend.

Der Kondensator und das Trenngefäß sind von herkömmlicher Bauart.

Carbonsäure B und Polyalkohol A werden in der Veresterung a) in der Regel im molaren Überschuß wie oben angegeben bezogen auf die Hydroxygruppen des Alkohols eingesetzt.

Als Veresterungskatalysatoren C kommen die oben angeführten in Frage.

Sie werden in der Regel in einer Menge von 0,1 – 5 Gew.-%, bezogen auf das Veresterungsgemisch, eingesetzt, bevorzugt 0,5 – 5, besonders bevorzugt 1 – 4 und ganz besonders bevorzugt 2 – 4 Gew.-%.

- 5 Falls erforderlich kann der Veresterungskatalysator aus dem Reaktionsgemisch mit Hilfe eines Ionenaustauschers entfernt werden. Der Ionenaustauscher kann dabei direkt in das Reaktionsgemisch gegeben und anschließend abfiltriert oder das Reaktionsgemisch kann über eine Ionenaustauscherschüttung geleitet werden.
- 10 Bevorzugt wird der Veresterungskatalysator im Reaktionsgemisch belassen. Handelt es sich jedoch bei dem Katalysator um einen Ionentauscher, so wird dieser bevorzugt entfernt, beispielsweise durch Filtration.

15 Zur weiteren Unterstützung der Stabilisierung kann ein sauerstoffhaltiges Gas, bevorzugt Luft oder ein Gemisch aus Luft und Stickstoff (Mägerluft) anwesend sein.

Dieses sauerstoffhaltige Gas wird vorzugsweise in den Sumpfbereich einer Kolonne und/oder in einen Umlaufverdampfer eindosiert und/oder durch das Reaktionsgemisch und/oder über dieses geleitet.

- 20 25 Der erfindungsgemäße Polymerisationsinhibitor D bzw. ein diesen enthaltendes Gemisch (wie oben angeführt) wird in der Regel in einer Gesamtmenge von 0,01 – 5 Gew.-%, bezogen auf das Veresterungsgemisch, eingesetzt, bevorzugt 0,02 – 3, besonders bevorzugt 0,05 – 2 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 1 und insbesondere 0,3 bis 1 Gew.-%.

Das Polymerisationsinhibitor(gemisch) D kann beispielsweise als wäßrige Lösung oder als Lösung in einem Edukt oder Produkt oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel, beispielsweise den unter E genannten, eingesetzt werden.

- 30 35 Wird die Reaktion als eine Umesterung durchgeführt, so wird die Umesterung im allgemeinen analog zur beschriebenen Veresterung durchgeführt. Im Rahmen dieser Schrift ist Umesterung als analog zur Veresterung zu betrachten, auch wenn dies nicht explizit angeführt ist. Ein wesentlicher Unterschied ist, daß im Gegensatz zur Veresterung zur besseren Gleichgewichtsverschiebung der freigesetzte C₁-C₄-Alkohol abgetrennt werden muß. Dies kann beispielsweise durch Destillieren, gegebenenfalls über eine dem Reaktor aufgesetzte oder angeschlossene Kolonne, erfolgen und/oder durch Strippen, d.h. durch Durchleiten eines bevorzugt sauerstoffhaltigen Gases durch das Reaktionsgemisch.

- b) Das bei der Reaktion entstehende Reaktionswasser kann während oder nach der Veresterung a) abdestilliert werden, wobei dieser Vorgang durch ein mit Wasser ein Azeotrop bildendes Lösungsmittel unterstützt werden kann.
- 5 Als Lösungsmittel E zur azeotropen Entfernung des Reaktionswassers, falls gewünscht, eignen sich die oben angeführten Verbindungen.

Bevorzugt ist die Durchführung der Veresterung in Gegenwart eines Lösungsmittels.

- 10 Die eingesetzte Menge an Lösungsmittel beträgt 10 – 200 Gew.-%, vorzugsweise 20 – 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 100 Gew.-% bezogen auf die Summe von Polyalkohol und Carbonsäure B.

Denkbar ist jedoch auch eine Durchführung ohne Schleppmittel, wie sie z.B. in der DE-A1 38 43 854, Sp. 2, Z. 18 bis Sp. 4, Z. 45 beschrieben ist, jedoch im Unterschied dazu mit den oben genannten Stabilisatoren.

20 Falls das im Reaktionsgemisch enthaltene Wasser nicht über ein azeotropbildendes Lösungsmittel entfernt wird, so ist es möglich, dieses über Strippen mit einem inertem Gas, bevorzugt einem sauerstoffhaltigen Gas, besonders bevorzugt mit Luft oder Magerluft zu entfernen, beispielsweise wie in der DE-A 38 43 843 beschrieben.

Die Reaktionstemperatur der Veresterung a) liegt allgemein bei 40 – 160 °C, bevorzugt 60 – 140°C und besonders bevorzugt 80 – 120°C. Die Temperatur kann im Reaktionsverlauf gleichbleiben oder ansteigen, bevorzugt wird sie im Reaktionsverlauf angehoben. In diesem Fall ist die Endtemperatur der Veresterung um 5 – 30 °C höher als die Anfangstemperatur. Die Temperatur der Veresterung kann durch Variation der Lösungsmittelkonzentration im Reaktionsgemisch bestimmt und geregelt werden, wie in DE-A 199 41 136 und der DE-A 100 63 175 beschrieben.

30 Falls ein Lösungsmittel eingesetzt wird, so kann dieses über die dem Reaktor aufgesetzte Destillationseinheit vom Reaktionsgemisch abdestilliert werden.

Das Destillat kann wahlweise entfernt werden, oder, nach Kondensation, in einen Phasentrennapparat geführt werden. Die so erhaltene wässrige Phase wird in der Regel ausgeschleust, die organische Phase kann als Rücklauf in die Destillationseinheit geführt und/oder direkt in die Reaktionszone geleitet werden und/oder in einen Umlaufverdampfer geführt werden, wie in DE-A 100 63 175 beschrieben.

40 Bei Verwendung als Rücklauf kann die organische Phase, wie in der DE-A 199 41 136 beschrieben, zur Steuerung der Temperatur in der Veresterung verwendet werden.

Die Veresterung a) kann drucklos aber auch bei Überdruck oder Unterdruck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei normalem Druck gearbeitet.

Die Reaktionszeit beträgt in der Regel 2 – 20 Stunden, vorzugsweise 4 – 15 und besonders bevorzugt 7 bis 12 Stunden.

Die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Reaktionskomponenten ist erfindungsgemäß nicht wesentlich. Es können alle Komponenten gemischt vorgelegt und anschließend aufgeheizt werden oder es können eine oder mehrere Komponenten nicht oder nur teilweise vorgelegt und erst nach dem Aufheizen zugegeben werden.

Die einsetzbare Carbonsäure B ist in ihrer Zusammensetzung nicht beschränkt und kann im Fall von Roh-(Meth)acrylsäure beispielsweise folgende Komponenten aufweisen:

15

| | |
|------------------------|--------------------|
| (Meth)acrylsäure | 90 – 99,9 Gew.-% |
| Essigsäure | 0,05 – 3 Gew.-% |
| Propionsäure | 0,01 – 1 Gew.-% |
| Diacrylsäure | 0,01 – 5 Gew.-% |
| Wasser | 0,05 – 5 Gew.-% |
| Carbonylhältige | 0,01 – 0,3 Gew.-% |
| Inhibitoren | 0,01 – 0,1 Gew.-% |
| Maleinsäure(-anhydrid) | 0,001 – 0,5 Gew.-% |

20

Die eingesetzte Roh-(Meth)acrylsäure ist in der Regel stabilisiert mit 200 – 600 ppm Phenothiazin oder anderen Stabilisatoren in Mengen, die eine vergleichbare Stabilisierung ermöglichen. Unter dem Ausdruck Carbonylhältige werden hier beispielsweise Aceton und niedere Aldehyde, wie z.B. Formaldehyd, Acetaldehyd, Crotonaldehyd, Acrolein, 2- und 3- Furfural und Benzaldehyd, verstanden.

25

Unter Roh-(Meth)acrylsäure wird hier das (meth)acrylsäurehältige Gemisch verstanden, das nach Absorption der Reaktionsgase der Propan/Propen/Acrolein- beziehungsweise Isobutan/Isobuten/Methacrolein-Oxidation in einem Absorptionsmittel und anschließender Abtrennung des Absorptionsmittels anfällt beziehungsweise das durch fraktionierende Kondensation der Reaktionsgase gewonnen wird.

Selbstverständlich kann auch Rein-(Meth)acrylsäure eingesetzt werden mit beispielsweise folgender Reinheit:

| | |
|------------------------|---------------------|
| (Meth)acrylsäure | 99,7 – 99,99 Gew.-% |
| Essigsäure | 50 – 1000 Gew.ppm |
| Propionsäure | 10 – 500 Gew.ppm |
| Diacrylsäure | 10 – 500 Gew.ppm |
| Wasser | 50 – 1000 Gew.ppm |
| Carbonylhältige | 1 – 500 Gew.ppm |
| Inhibitoren | 1 – 300 Gew.ppm |
| Maleinsäure(-anhydrid) | 1 – 200 Gew.ppm |

- 5 Die eingesetzte Rein-(Meth)acrylsäure ist in der Regel stabilisiert mit 100 – 300 ppm Hydrochinonmonomethylether oder anderen Lagerstabilisatoren in Mengen, die eine vergleichbare Stabilisierung ermöglichen.

Unter reiner bzw. vorgereinigter (Meth)acrylsäure wird allgemein (Meth)acrylsäure verstanden, deren Reinheit mind. 99,5 Gew.-% beträgt und die im wesentlichen frei von den aldehydischen, anderen carbonylhältigen und hochsiedenden Komponenten ist.

Die während der Veresterung abdestillierte wäßrige Phase des über die aufgesetzte Kolonne, wenn vorhanden, abgetrennten Kondensats, die in der Regel 0,1 – 10 Gew.-% Carbonsäure B, beispielsweise (Meth)acrylsäure enthalten kann, wird abgetrennt und ausgeschleust. Vorteilhaft kann die darin enthaltene Carbonsäure, beispielsweise (Meth)acrylsäure mit einem Extraktionsmittel, bevorzugt dem gegebenenfalls in der Veresterung verwendeten Lösungsmittel, beispielsweise mit Cyclohexan, bei einer Temperatur zwischen 10 und 40 °C und einem Verhältnis von wäßriger Phase zu Extraktionsmittel von 1 : 5 – 30, bevorzugt 1 : 10 – 20, extrahiert und in die Veresterung zurückgeführt werden.

Zur weiteren Unterstützung des Umlaufs kann ein inertes Gas, bevorzugt ein sauerstoffhaltiges Gas, besonders bevorzugt Luft oder ein Gemisch aus Luft und Stickstoff (Magerluft) in den Umlauf, durch oder über das Reaktionsgemisch geleitet werden, beispielsweise in Mengen von 0,1 – 1, bevorzugt 0,2 – 0,8 und besonders bevorzugt 0,3 – 0,7 m³/m³h, bezogen auf das Volumen des Reaktionsgemisches.

Der Verlauf der Veresterung a) kann durch Verfolgung der ausgetragenen Wassermenge und/oder die Abnahme der Carbonsäurekonzentration im Reaktor verfolgt werden.

Die Reaktion kann beispielsweise beendet werden, sobald 90 % der theoretisch zu erwartenden Wassermenge durch das Lösungsmittel ausgetragen worden sind, bevor-

zugt bei mindestens 95% und besonders bevorzugt bei mindestens 98%. Selbstverständlich ist es auch möglich, die Reaktion bereits bei geringeren Teilumsätzen abzubrechen.

- 5 in der Regel wird die Reaktion beendet, wenn die Säurezahl gem. DIN EN 3682 des Reaktionsgemischs 80 mg KOH/g Reaktionsgemisch unterschreitet, bevorzugt von 60, besonders bevorzugt 50 und ganz besonders bevorzugt von 40 mg KOH/g unterschreitet.
- 10 Das Ende der Reaktion kann beispielsweise dadurch festgestellt werden, daß im wesentlichen kein weiteres Reaktionswasser mehr über das Schleppmittel entfernt wird. Wird Carbonsäure B zusammen mit dem Reaktionswasser ausgetragen, so ist deren Anteil beispielsweise durch Rücktitration eines Aliquots der wäßrigen Phase bestimmbar.
- 15 Auf ein Entfernen des Reaktionswassers kann beispielsweise verzichtet werden, wenn die Carbonsäure B in einem hohen stöchiometrischen Überschuß eingesetzt wird, beispielsweise von mindestens 1,5:1, bevorzugt mindestens 2,5:1 und ganz besonders bevorzugt mindestens 5:1. In diesem Fall verbleibt ein wesentlicher Teil der entstandenen Wassermenge im Reaktionsgemisch. Während oder nach der Reaktion wird lediglich der Anteil an Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernt, der durch die Flüchtigkeit bei der angelegten Temperatur bestimmt ist und es werden darüberhinaus keine Maßnahmen zur Abtrennung des entstandenen Reaktionswassers durchgeführt. So können beispielsweise mindestens 10 Gew.-% des entstandenen Reaktionswassers im Reaktionsgemisch verbleiben, bevorzugt mindestens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 40 und insbesondere mindestens 50 Gew.-%.
- c) 30 Nach Beendigung der Veresterung kann das Reaktionsgemisch auf übliche Weise auf eine Temperatur von 10 bis 30 °C abgekühlt werden und gegebenenfalls durch Zugabe von Lösungsmittel, das das gleiche wie das gegebenenfalls zur azeotropen Entfernung von Wasser verwendete Lösungsmittel oder ein anderes sein kann, eine beliebige Zielesterkonzentration eingestellt werden.
- 35 In einer weiteren Ausführungsform kann die Reaktion mit einem geeigneten Verdünnungsmittel G gestoppt werden und auf eine Konzentration von beispielsweise 10 – 90 Gew.-%, bevorzugt 20 – 80 %, besonders bevorzugt 20 bis 60%, ganz besonders bevorzugt 30 bis 50% und insbesondere ca. 40% verdünnt, beispielsweise um die Viskosität zu verringern.
- 40 Wichtig ist dabei, daß sich nach Verdünnung eine im wesentlichen homogene Lösung bildet.

Dies erfolgt bevorzugt erst relativ kurz vor dem Einsatz in der Herstellung des Hydrogels, beispielsweise nicht mehr als 24 Stunden vorher, bevorzugt nicht mehr als 20, besonders bevorzugt nicht mehr als 12, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 6
5 und insbesondere nicht mehr als 3 Stunden vorher.

Das Verdünnungsmittel G ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, ein Gemisch von Wasser mit einem oder mehreren in Wasser unbegrenzt löslichen organischen Lösemittel oder ein Gemisch von Wasser mit einem oder mehreren einfachen
10 oder mehrfachfunktionellen Alkoholen, z.B. Methanol und Glycerin. Die Alkohole tragen bevorzugt 1, 2 oder 3 Hydroxygruppen und weisen bevorzugt zwischen 1 bis 10, insbesondere bis 4 C-Atome auf. Bevorzugt sind primäre und sekundäre Alkohole.

Bevorzugte Alkohole sind Methanol, Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, 1,2-Propanediol oder 1,3-Propandiol.
15

- d) Falls erforderlich kann das Reaktionsgemisch einer Entfärbung, beispielsweise durch Behandlung mit Aktivkohle oder Metalloxiden, wie z.B. Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Magnesiumoxid, Zirkonoxid, Boroxid oder Gemischen davon, in Mengen von beispielsweise 0,1 – 50 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 – 10 Gew.-% bei Temperaturen von beispielsweise 10 bis 100 °C, bevorzugt 20 bis 80 °C und besonders bevorzugt 30 bis 60 °C unterworfen werden.
20
- 25 Dies kann durch Zugabe des pulver- oder granulatförmigen Entfärbungsmittels zum Reaktionsgemisch und nachfolgender Filtration oder durch Überleiten des Reaktionsgemisches über eine Schüttung des Entfärbungsmittels in Form beliebiger, geeigneter Formkörper erfolgen.
- 30 Die Entfärbung des Reaktionsgemisches kann an beliebiger Stelle des Aufarbeitungsverfahrens erfolgen, beispielsweise auf der Stufe des rohen Reaktionsgemisches oder nach gegebenenfalls erfolgter Vorwäsche, Neutralisation, Wäsche oder Lösungsmittelentfernung.
- 35 Das Reaktionsgemisch kann weiterhin einer Vorwäsche e) und/oder einer Neutralisation f) und/oder einer Nachwäsche g) unterworfen werden, bevorzugt lediglich einer Neutralisation f). Gegebenenfalls können Neutralisation f) und Vorwäsche e) in der Reihenfolge auch vertauscht werden.
- 40 Aus der wässrigen Phase der Wäschchen e) und g) und/oder Neutralisation f) kann enthaltene Carbonsäure B, beispielsweise (Meth)acrylsäure und/oder Katalysator C durch Ansäuern und Extraktion mit einem Lösungsmittel zumindest teilweise

Ansäuern und Extraktion mit einem Lösungsmittel zumindest teilweise wiedergewonnen und von Neuem eingesetzt werden.

Zur Vor- oder Nachwäsche e) oder g) wird das Reaktionsgemisch in einem Waschapparat mit einer Waschflüssigkeit, beispielsweise Wasser oder einer 5 – 30 Gew.-%

5 igen, bevorzugt 5 – 20, besonders bevorzugt 5 – 15 Gew.-%igen Kochsalz-, Kaliumchlorid-, Ammoniumchlorid-, Natriumsulfat- oder Ammoniumsulfatlösung, bevorzugt Wasser oder Kochsalzlösung, behandelt.

10 Das Mengenverhältnis Reaktionsgemisch : Waschflüssigkeit beträgt in der Regel 1: 0,1 – 1, bevorzugt 1 : 0,2 – 0,8, besonders bevorzugt 1 : 0,3 – 0,7.

Die Wäsche oder Neutralisation kann beispielsweise in einem Rührbehälter oder in anderen herkömmlichen Apparaturen, z.B. in einer Kolonne oder Mixer-Settler-

15 Apparatur, durchgeführt werden.

Verfahrenstechnisch können für eine Wäsche oder Neutralisation im beschriebenen Verfahren alle an sich bekannten Extraktions- und Waschverfahren und -apparate eingesetzt werden, z.B. solche, die in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th 20 ed, 1999 Electronic Release, Kapitel: Liquid – Liquid Extraction – Apparatus, beschrieben sind. Beispielsweise können dies ein- oder mehrstufige, bevorzugt einstufige Extraktionen, sowie solche in Gleich- oder Gegenstromfahrweise, bevorzugt Gegenstromfahrweise sein.

Vorzugsweise werden Siebboden- oder gepackte beziehungsweise Füllkörperkolon-

25 nen, Rührbehälter oder Mixer-Settler-Apparate, sowie gepulste Kolonnen oder solche mit rotierenden Einbauten eingesetzt.

Die Vorwäsche e) wird bevorzugt dann eingesetzt, wenn Metallsalze, besonders bevorzugt Kupfer oder Kupfersalze als Inhibitoren mitverwendet werden.

30 Eine Nachwäsche g) kann zur Entfernung von Base- oder Salzspuren aus dem in f) neutralisierten Reaktionsgemisch vorteilhaft sein.

Zur Neutralisation f) kann das gegebenenfalls vorgewaschene Reaktionsgemisch, das

35 noch geringe Mengen an Katalysator und die Hauptmenge an überschüssiger Carbonsäure, beispielsweise (Meth)acrylsäure enthalten kann, mit einer 5 – 25, bevorzugt 5 – 20, besonders bevorzugt 5 – 15 Gew.-%igen wäßrigen Lösung einer Base, wie beispielsweise Alkali- oder Erdalkalimetalloxide, -hydroxide, -carbonate oder -hydrogen-carbonate, bevorzugt Natronlauge, Kalilauge, Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Kalziumhydroxid, Kalkmilch, Ammoniak, Ammoniak-40 wasser oder Kaliumcarbonat, der gegebenenfalls 5 – 15 Gew.-% Kochsalz, Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid oder Ammoniumsulfat zugesetzt sein können, besonders

bevorzugt mit Natronlauge oder Natronlauge-Kochsalz-Lösung, neutralisiert werden. Der Neutralisationsgrad beträgt bevorzugt 5 bis 60 Mol%, vorzugsweise 10 bis 40 Mol%, besonders bevorzugt 20 bis 30 Mol%, bezogen auf die Säuregruppen enthaltenden Monomere. Diese Neutralisation kann vor und/oder während der Polymerisation erfolgen, bevorzugt vor der Polymerisation.

Die Zugabe der Base erfolgt in einer Weise, daß die Temperatur im Apparat nicht über 60 °C ansteigt, bevorzugt zwischen 20 und 35 °C beträgt und der pH-Wert 4 – 13 beträgt. Die Abfuhr der Neutralisationswärme erfolgt vorzugsweise durch Kühlung des Behälters mit Hilfe von innenliegenden Kühlschlangen oder über eine Doppelwandkühlung.

Das Mengenverhältnis Reaktionsgemisch : Neutralisationsflüssigkeit beträgt in der Regel 1: 0,1 - 1, bevorzugt 1 : 0,2 – 0,8, besonders bevorzugt 1 : 0,3 – 0,7.

Hinsichtlich der Apparatur gilt das oben Gesagte.

h) Falls ein Lösungsmittel im Reaktionsgemisch enthalten ist, so kann dieses durch Destillation im wesentlichen entfernt werden. Bevorzugt wird gegebenenfalls enthaltenes Lösungsmittel nach Wäsche und/oder Neutralisation aus dem Reaktionsgemisch entfernt, falls gewünscht kann dieses aber auch vor der Wäsche beziehungsweise Neutralisation erfolgen.

Dazu wird das Reaktionsgemisch mit einer derartigen Menge an Lagerstabilisator, bevorzugt Hydrochinonmonomethylether versetzt, daß nach Abtrennung des Lösungsmittels 100 – 500, bevorzugt 200 – 500 und besonders bevorzugt 200 - 400 ppm davon im Zielester (Rückstand) enthalten sind.

Die destillative Abtrennung der Hauptmenge an Lösungsmittel erfolgt beispielsweise in einem Rührkessel mit Doppelwandheizung und/oder innenliegenden Heizschlangen unter verminderter Druck, beispielsweise bei 20 – 700 mbar, bevorzugt 30 bis 500 und besonders bevorzugt 50 – 150 mbar und einer Temperatur von 40 - 80 °C.

Selbstverständlich kann die Destillation auch in einem Fallfilm- oder Dünnschichtverdampfer erfolgen. Dazu wird das Reaktionsgemisch, bevorzugt mehrmals im Kreislauf, unter verminderter Druck, beispielsweise bei 20 – 700 mbar, bevorzugt 30 bis 500 und besonders bevorzugt 50 – 150 mbar und einer Temperatur von 40 - 80 °C durch den Apparat geführt.

Vorteilhaft kann ein inertes Gas, bevorzugt ein sauerstoffhaltiges Gas, besonders bevorzugt Luft oder ein Gemisch aus Luft und Stickstoff (Magerluft) in den Destillations-

apparat eingeleitet werden, beispielsweise 0,1 – 1, bevorzugt 0,2 – 0,8 und besonders bevorzugt 0,3 – 0,7 m³/m³h, bezogen auf das Volumen des Reaktionsgemisches.

Der Restlösungsmittelgehalt im Rückstand beträgt nach der Destillation in der Regel

5 unter 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 – 5 % und besonders bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%.

Das abgetrennte Lösungsmittel wird kondensiert und bevorzugt wiederverwendet.

Falls erforderlich kann zusätzlich oder anstelle der Destillation h) eine

10 Lösungsmittelstripping i) durchgeführt werden.

Dazu wird der Zielester, der noch geringe Lösungsmittelmengen enthält, auf 50 – 90°C, bevorzugt 80 – 90 °C erwärmt und die restlichen Lösungsmittelmengen mit einem geeigneten Gas in einer geeigneten Aparatur entfernt. Zur Unterstützung kann

15 gegebenenfalls auch ein Vakuum angelegt werden.

Geeignete Apparaturen sind beispielsweise Kolonnen von an sich bekannter Bauart, die die üblichen Einbauten, z.B. Böden, Schüttungen oder gerichtete Packungen, bevorzugt Schüttungen aufweisen. Als Kolonneneinbauten kommen prinzipiell alle gängi-

20 genen Einbauten in Betracht, beispielsweise Böden, Packungen und/oder Füllkörper. Von den Böden sind Glockenböden, Siebböden, Ventilböden, Thormannböden und/oder Dual-Flow-Böden bevorzugt, von den Schüttungen sind solche mit Ringen, Wendeln, Sattelkörpern, Raschig-, Intos- oder Pall-Ringen, Barrel- oder Intalox-Sätteln, Top-Pak etc. oder Geflechten, bevorzugt.

25

Denkbar ist hier auch ein Fallfilm-, Dünnfilm- oder Wischfilmverdampfer, wie z.B. ein Luwa-, Rotafilm- oder Sambayverdampfer, der als Spritzschutz beispielsweise mit einem Demister ausgerüstet sein kann.

30 Geeignete Gase sind unter den Strippbedingungen inerte Gase, bevorzugt sauerstoffhaltige Gase, besonders bevorzugt Luft oder Gemische aus Luft und Stickstoff (Magerluft) oder Wasserdampf, insbesondere solche, die auf 50 bis 100 °C temperiert sind.

35 Die Strippgasmenge beträgt beispielsweise 5 – 20, besonders bevorzugt 10 – 20 und ganz besonders bevorzugt 10 bis 15 m³/m³h, bezogen auf das Volumen des Reaktionsgemisches.

Falls notwendig kann der Ester in einem beliebigen Stadium des Aufarbeitungsverfahrens, bevorzugt nach Wäsche/Neutralisation und gegebenenfalls erfolgter Lösungsmittelentfernung einer Filtration j) unterworfen werden, um ausgefallene Spuren an Salzen sowie gegebenenfalls enthaltenem Entfärbungsmittel zu entfernen.

In einer denkbaren Ausführungsform wird die Veresterung a) des Polyalkohols A mit der Carbonsäure B in einem wie oben angeführten molaren Überschuß von mindestens 2,5:1 in Gegenwart mindestens eines Veresterungskatalysators C und mindestens eines Polymerisationsinhibitors D ohne ein mit Wasser ein Azeotrop bildendes Lösungsmittel durchgeführt.

Die im Überschuß eingesetzte Carbonsäure B wird in einer bevorzugten Ausführungsform im wesentlichen nicht abgetrennt, d.h. es wird lediglich der Anteil an Carbonsäure B aus dem Reaktionsgemisch entfernt, der durch die Flüchtigkeit bei der angelegten Temperatur bestimmt ist und es werden darüberhinaus keine Maßnahmen zur Abtrennung der Carbonsäure durchgeführt, wie beispielsweise destillative, rektifikative, extractive, wie z.B. Wäschen, absorptive, wie z.B. Überleiten über Aktivkohle oder über Ionentauscher, und/oder chemische Schritte, wie z.B. Auffangen der Carbonsäure mit Epoxiden.

In einer alternativen Ausführungsform wird die im Reaktionsgemisch enthaltene Carbonsäure B zu nicht mehr als 75 Gew.-%, bevorzugt zu nicht mehr als 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zu nicht mehr als 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu nicht mehr als 10 Gew.-% und insbesondere zu nicht mehr als 5 Gew.-% aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt, bezogen auf die nach Reaktionsende im Reaktionsgemisch enthaltene Carbonsäure B.

In einer weiteren alternativen Ausführungsform kann auf die Stufe b) verzichtet werden, so daß lediglich der Anteil an Reaktionswasser und Carbonsäure B aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird, der durch die Flüchtigkeit bei der angelegten Temperatur bestimmt ist. Dies kann bevorzugt durch im wesentlichen vollständige Kondensation verhindert werden.

Weiterhin verbleibt in dieser Ausführungsform auch der eingesetzte Veresterungskatalysator C im wesentlichen im Reaktionsgemisch.

Das so erhaltene Reaktionsgemisch weist dann bevorzugt eine Säurezahl gem. DIN EN 3682 von mindestens 25 mg KOH/g Reaktionsgemisch auf, besonders bevorzugt von 25 bis 80 und ganz besonders bevorzugt von 25 bis 50 mg KOH/g auf.

Auf eine Vor- oder Nachwäsche e) oder g) wird in diesem Fall bevorzugt verzichtet, lediglich ein Filtrationsschritt j) kann sinnvoll sein.

Anschließend kann das Reaktionsgemisch im Schritt c) verdünnt werden, in diesem Fall wird es bevorzugt innerhalb von 6 Stunden, besonders bevorzugt innerhalb von 3 Stunden zum Hydrogel umgesetzt. Bevorzugt kann es in einem Schritt f) neutralisiert werden.

Die Abfolge der Schritte c), j) und f) ist dabei beliebig.

- Die Reaktionsgemische aus der Herstellung eines (Meth)Acrylsäureesters eines Poly-
- 5 alkohols und insbesondere die aufgereinigten (Meth)Acrylsäureester, die mindestens ein 6-Chromanolderivat der Formel (III) enthalten, können beispielsweise Verwendung finden
- als Radikalvernetzer von wasserabsorbierenden Hydrogelen,
- 10 - als Ausgangsstoff für die Herstellung von Polymerdispersionen,
- als Ausgangsstoff für die Herstellung von Polyacrylaten (außer Hydrogelen),
- als Lackrohstoff oder
- als Zementadditiv.
- 15 Bevorzugt ist deren Verwendung als Lackrohstoff, beispielsweise in der Strahlungshär-tung und besonders bevorzugt als Radikalvernetzer von wasserabsorbierenden Hydro-gelen.
- Dabei ist von Vorteil, daß die 6-Chromanolderivate der Formel (III) untoxisch sind und
- 20 somit besonders für die Verwendung in wasserabsorbierenden Hydrogelen geeignet sind.
- Die so erhältlichen Veresterungsprodukte können im wesentlichen ohne weitere Reini-gung, besonders ohne wesentliche Abtrennung des Überschusses an Carbonsäure B
- 25 und des Gehalts an Veresterungskatalysator C, als Radikalvernetzer in Hydrogelen eingesetzt werden.
- Unter Vernetzung wird in dieser Schrift wenn nicht anders erwähnt die Radikalvernet-zung (Gelvernetzung, Innenvernetzung, Quervernetzung von linearem oder schwach
- 30 vernetzten Polymer) als verstanden. Diese Vernetzung kann über radikalische oder kationische Polymerisationsmechanismen oder andere, beispielsweise Michael-Addition, Ver- oder Umesterungsmechanismen erfolgen, bevorzugt durch radikalische Polymerisation.
- 35 Wässrige Flüssigkeiten absorbierende Hydrogel-formende Polymere sind bevorzugt solche mit einer Absorption von destilliertem Wasser von mindestens dem Eigenge-wicht, bevorzugt dem 10-fachen Eigengewicht, diese Absorption wird bevorzugt auch unter einem Druck von 0,7 psi erreicht.
- 40 Zur Verwendung als Radikalvernetzer von wasserabsorbierenden Hydrogelen sind insbesondere solche Reaktionsgemische geeignet, die eine Wasserlöslichkeit (bei 25 C in destilliertem Wasser) von mindestens 5 Gew.-%, bevorzugt mindestens

10 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 30 Gew.-% und insbesondere von mindestens 50 Gew.-% aufweisen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung
5 eines vernetzten Hydrogels, umfassend die Schritte

- a) Umsetzung eines Polyalkohols A mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure B in Anwesenheit mindestens eines Veresterungskatalysators C und mindestens eines Polymerisationsinhibitors D sowie gegebenenfalls eines mit Wasser ein Azeotrop bildenden Lösungsmittels E unter Bildung eines Esters F,
- b) gegebenenfalls Entfernen zumindest eines Teils des in a) entstehenden Wassers aus dem Reaktionsgemisch, wobei b) während und/oder nach a) erfolgen kann,
- 15 f) gegebenenfalls Neutralisation des Reaktionsgemischs,
- h) falls ein Lösungsmittel E eingesetzt wurde gegebenenfalls Entfernen dieses Lösungsmittels durch Destillation und/oder
- i) Strippen mit einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Gas,
- k) Polymerisieren des Reaktionsgemischs aus einer der Stufen a) bis i), soweit durchlaufen, mit gegebenenfalls zusätzlichen monoethylenisch ungesättigten Verbindungen N, sowie gegebenenfalls mindestens einem weiteren copolymerisierbaren hydrophilen Monomer M in Gegenwart mindestens eines Radikalstarters K und gegebenenfalls mindestens einer Pflanzengrundlage L,
- 20 l) gegebenenfalls Nachvernetzung des aus k) erhaltenen Reaktionsgemisches,
- m) Trocknung des aus k) oder l) erhaltenen Reaktionsgemisches und
- n) gegebenenfalls Mahlen und/oder Sieben des aus k), l) oder m) erhaltenen Reaktionsgemisches,
- 30 dadurch gekennzeichnet, daß man als Polymerisationsinhibitor D mindestens ein 6-Chromanolderivat der Formel (III) einsetzt.
- k) Das Reaktionsgemisch aus der Veresterung, inklusive deren Aufarbeitungsschritte, soweit diese durchlaufen werden, beispielsweise das Reaktionsgemisch aus f), bzw. wenn auf f) verzichtet wird, aus b), beziehungsweise, wenn auf b) verzichtet wird, das Reaktionsgemisch aus a), kann gegebenenfalls mit zusätzlichen monoethylenisch ungesättigten Verbindungen N versetzt werden, die keine Säu-

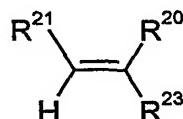
reggruppen tragen, aber mit den hydrophilen Monomeren M copolymerisierbar sind, kann dann zur Herstellung von wasserabsorbierenden Hydrogelen in Gegenwart mindestens eines Radikalstarters K und gegebenenfalls mindestens einer Ppropfgrundlage L polymerisiert werden.

5

Vorteilhaft kann

- I) das Reaktionsgemisch aus k) nachvernetzt werden.

10 Zur Herstellung k) dieser hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele geeignete hydrophile Monomere M sind beispielsweise polymerisationsfähige Säuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloracrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Maleinsäure einschließlich deren Anhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, 15 Aconitsäure, Allylsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfomethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloxypropylsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure, Allylphosphonsäure, Styrolsulfonsäure, 2-Acrylamido-2methylpropansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropanphosphonsäure sowie deren Amide, Hydroxyalkylester und aminogruppen- oder ammoniumgruppenhaltige Ester 20 und Amide. Die Monomeren können allein oder in Mischung untereinander eingesetzt werden. Des weiteren wasserlösliche N-Vinylamide oder auch Diallyldimethylammoniumchlorid. Bevorzugte hydrophile Monomere sind Verbindungen der Formel (VIII)

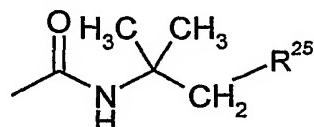


25

worin

R²⁰ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

R²¹ die Gruppe -COOR²⁴, eine Sulfonylgruppe oder Phosphonylgruppe, eine mit einem (C₁-C₄)-Alkylalkohol veresterte Phosphonylgruppe oder eine Gruppe der Formel (IX)



35 R²³ Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder eine Carboxylgruppe,

R²⁴ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Hydroxy-(C₁-C₄)-Alkyl und

R²⁵ eine Sulfonylgruppe, eine Phosphonylgruppe oder eine Carboxylgruppe bedeuten.

Beispiele für (C₁-C₄)-Alkylalkohol sind Methanol, Ethanol, n-Propanol oder n-Butanol.

5

Besonders bevorzugte hydrophile Monomere sind Acrylsäure und Methacrylsäure.

Zur Optimierung von Eigenschaften kann es sinnvoll sein, zusätzliche monoethylenisch ungesättigte Verbindungen N einzusetzen, die keine Säuregruppen tragen, aber 10 mit den säuregruppentragenden Monomeren copolymerisierbar sind. Hierzu gehören beispielsweise die Amide und Nitrile von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure, z. B. Acrylamid, Methacrylamid und N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Methyl-vinylacetamid, Acrylnitril und Methacrylnitril. Weitere geeignete Verbindungen sind beispielweise Vinylester von gesättigten C₁- bis C₄-Carbonsäuren wie Vinylformiat, Vi-15 nylacetat oder Vinylpropionat, Alkylvinylether mit mindestens 2 C-Atomen in der Alkylgruppe, wie z. B. Ethylvinylether oder Butylvinylether, Ester von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Carbonsäuren, z. B. Ester aus einwertigen C₁- bis C₁₈-Alkoholen und Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure, Halbester von Maleinsäure, z. B. Maleinsäuremono-methylester, N-Vinylactame wie N-Vinylpyrrolidon oder N-Vi-20 nylcaprolactam, Acrylsäure- und Methacrylsäureester von alkoxylierten einwertigen, gesättigten Alkoholen, z. B. von Alkoholen mit 10 bis 25 C-Atome, die mit 2 bis 200 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro Mol Alkohol umgesetzt worden sind, sowie Monoacrylsäureester und Monomethacrylsäureester von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, wobei die Molmassen (M_n) der Polyalkylenglykole beispielsweise bis zu 25 2000 betragen können. Weiterhin geeignete Monomere sind Styrol und alkylsubstituierte Styrole wie Ethylstyrol oder tert.-Butylstyrol.

Diese keine säuregruppentragenden Monomere können auch in Mischung mit anderen Monomeren eingesetzt werden, z. B. Mischungen aus Vinylacetat und 2-Hydroxy-30 ethylacrylat in beliebigem Verhältnis. Diese keine Säuregruppen tragenden Monomere werden der Reaktionsmischung in Mengen zwischen 0 und 50 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 20 Gew.-% zugesetzt.

Bevorzugt bestehen die vernetzten (Co)Polymere aus Säuregruppen tragenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die gegebenenfalls vor oder nach der Polymerisation in ihre Alkali- oder Ammoniumsalze überführt werden, und aus 0 – 35 40 Gew.-% bezogen auf ihr Gesamtgewicht keine säuregruppentragenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren.

40 Die Herstellung (meth)acrylsäurehaltiger (Co)Polymere, Polyacrylsäuren und Superabsorber ist vielfach vorbeschrieben und daher hinreichend bekannt, siehe z.B. "Modern

Superabsorbent Polymer Technology", F.L. Buchholz and A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998.

- Bevorzugt sind solche Hydrogele, die durch vernetzende Polymerisation oder Copolymerisation von säuregruppentragenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren M oder deren Salzen erhalten werden.

Bei dem Verfahren zur Nachvernetzung wird das Ausgangspolymer mit einem Nachvernetzer behandelt und bevorzugt während oder nach dem Behandeln durch Temperaturerhöhung nachvernetzt und getrocknet, wobei der Vernetzer bevorzugt in einem inerten Lösemittel enthalten ist. Unter inerten Lösemittel werden solche verstanden, die bei der Reaktion weder mit dem Ausgangspolymer noch mit dem Nachvernetzer im wesentlichen reagieren. Bevorzugt sind solche Lösemittel, die zu mehr als 90%, bevorzugt mehr als 95%, besonders bevorzugt mehr als 99%, insbesondere zu mehr als 15 99,5% nicht chemisch mit dem Ausgangspolymer oder Nachvernetzer reagieren.

Bevorzugt zur Nachvernetzung I) und Trocknung m) ist dabei der Temperaturbereich zwischen 30 und 250°C, insbesondere 50 - 200°C, ganz besonders bevorzugt ist der Bereich zwischen 100 - 180°C. Die Aufbringung der Oberflächennachvernetzungslösung erfolgt bevorzugt durch Aufsprühen auf das Polymere in geeigneten Sprühmisern. Im Anschluß an das Aufsprühen wird das Polymerpulver thermisch getrocknet, wobei die Vernetzungsreaktion sowohl vor als auch während der Trocknung stattfinden kann. Bevorzugt ist das Aufsprühen einer Lösung des Vernetzers in Reaktionsmisern oder Misch- und Trocknungsanlagen wie beispielsweise Lötige-Mischer, BE-PEX-Mischer, NAUTA-Mischer, SHUGGI-Mischer oder PROCESSALL. Überdies können auch Wirbelschichttrockner eingesetzt werden.

Die Trocknung kann im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen von Warmluft. Ebenso geeignet ist ein nachgeschalteter Trockner wie z.B. ein Hordentrockner, ein Drehrohrofen, oder eine beheizbare Schnecke. Es kann aber auch z.B. eine azeotrope Destillation als Trocknungsverfahren benutzt werden. Die bevorzugte Verweilzeit bei dieser Temperatur im Reaktionsmischer oder Trockner beträgt unter 60 min., besonders bevorzugt unter 30 min.

- 35 Bevorzugt sind obige Verfahren, wobei das Ausgangspolymer eine polymere Acrylsäure oder ein Polyacrylat ist, insbesondere eine polymere Acrylsäure oder ein Polyacrylat, die über radikalische Polymerisation erhalten wurden und bei denen ein mehrfunktioneller ethylenisch ungesättigter Radikalvernetzer verwendet wurde.
- 40 Bevorzugt werden solche Verfahren in denen das Stoffgemisch enthaltend Radikalvernetzer, also den Ester F, und Verdünnungsmittel G in einem Verhältnis von 0,1 – 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 - 10 Gew.-% bezogen auf die Masse des Ausgangspo-

lymeren eingesetzt wird.

Bevorzugt werden solche Verfahren in denen der Radikalvernetzer in einer Dosierung von 0,01 – 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,02 – 3,0 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,03 – 2,5 Gew.-%, insbesondere 0,05 – 1,0 und speziell 0,1 bis 0,75 Gew.-% bezogen auf das Ausgangspolymer verwendet wird.

Gegenstand der Erfindung sind auch Polymere, hergestellt nach einem der oben genannten Verfahren und deren Verwendung in Hygieneartikeln, Verpackungsmaterialien 10 und in Nonwovens, sowie die Verwendung von einem oben genannten Stoffgemisch zur Herstellung von vernetzten oder durch Wärmebehandlung vernetzungsfähigen Polymeren, insbesondere in Lacken und Farben.

Die dabei einzusetzenden hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele (Ausgangspolymer) sind insbesondere Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren M, Ppropf(co)polymere von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren M auf eine geeignete Ppropfgrundlage L, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether oder in wässrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie beispielsweise Guarderivat. Diese Hydrogele sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben in
15 US-4 286 082, DE-C-27 06 135, US-4 340 706, DE-C-37 13 601, DE-C-28 40 010, DE-A-43 44 548, DE-A40 20 780, DE-A-40 15 085, DE-A-39 17 846, DE-A-38 07 289, DE-A-35 33 337, DE-A-35 03 458, DE-A-42 44 548, DE-A-42 19 607, DE-A-40 21 847, DE-A-38 31 261, DE-A-35 11 086, DE-A-31 18 172, DE-A-30 28 043, DE-A-44 18 881, EP-A-0 801 483, EP-A-0 455 985, EP-A-0 467 073, EP-A-0 312 952, EP-A-0 205 874,
20 DE-A-0 499 774, DE-A 26 12 846, DE-A-40 20 780 EP-A-0 20 5674, US-5 145 906, EP-A-0 530 438, EP-A-0 670 073, US4 057 521, US-4 062 817, US-4 525 527, US-4 295 987, US-5 011 892, US-4 076 663 oder US-4 931 497. Besonders geeignet sind auch hochquellfähige Hydrogele aus einem Herstellprozeß wie in WO 01/38402 beschrieben, sowie anorganisch-organische hybride hochquellfähige Hydrogele wie in
25 DE 198 54 575 beschrieben. Der Inhalt der vorstehend genannten Patentdokumente, insbesondere die nach den Verfahren hergestellten Hydrogele, sind ausdrücklich Bestandteil der vorliegenden Offenbarung.

Geeignete Ppropfgrundlagen L für hydrophile Hydrogele, die durch Ppropfcopolymerisation olefinisch ungesättigter Säuren erhältlich sind, können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Beispiele sind Stärke, Cellulose oder Cellulosederivate sowie andere Polysaccharide und Oligosaccharide, Polyalkylenoxide, insbesondere Polyethylenoxide und Polypropylenoxide, sowie hydrophile Polyester.

40 Das wasserabsorbierende Polymer kann über radikalische Ppropfcopolymerisation von Acrylsäure oder Acrylat auf eine wasserlösliche Polymermatrix erhalten werden. Geeignete wasserlösliche Polymermatrices sind beispielsweise, aber nicht ausschliess-

lich, Alginate, Polyvinylalkohol, und Polysacharide wie etwa Stärke. Bei der Ppropfcopolymerisation in diesem Sinne wird ein mehrfunktioneller ethylenisch ungesättigter Radikalvernetzer eingesetzt.

- 5 Das wasserabsorbierende Polymer kann ein organisch-anorganisches Hybridpolymer aus einer polymeren Acrylsäure oder einem Polyacrylat einerseits und einem Silikat, Aluminat, oder Alumosilikat andererseits sein. Insbesondere können polymere Acrylsäure oder Polyacrylat verwendet werden, die über radikalische Polymerisation erhalten wurden, und bei denen ein mehrfunktioneller ethylenisch ungesättigter Radikalvernetzer verwendet wurde und bei deren Herstellprozeß ein in Wasser lösliches Silikat 10 oder lösliches Aluminat oder Gemische von beiden eingesetzt wurde.

Bevorzugte Hydrogele sind insbesondere Polyacrylate, Polymethacrylate sowie die in US-4 931 497, US-5 011 892 und US-5 041 496 beschriebene Ppropfpolymere. Ganz 15 besonders bevorzugte Hydrogele sind die in WO 01/38402 beschriebenen Kneterpolymere und die in DE 198 545 75 beschriebenen hybriden organisch-anorganischen Hydrogele auf Basis von Polyacrylaten.

Die erfindungsgemäß hergestellten, als Radikalvernetzer in Hydrogelen verwendbaren 20 Substanzen können allein oder in Kombination mit anderen Vernetzern, beispielsweise Innen- oder Oberflächenvernetzern verwendet werden, beispielsweise den folgenden:

- Geeignete Vernetzer sind insbesondere Methylenbisacryl- bzw. -methacrylamid, Ester 25 ungesättigter Mono- oder Polycarbonsäuren von Polyolen, wie Diacrylat oder Triacrylat, z. B. Butandiol- oder Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat sowie Trimethylolpropantriacrylat und Allylverbindungen wie Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure sowie Vinylphosphonsäurederivate, wie sie beispielsgemäß in EP-A-0 343 427 beschrieben sind. Besonders bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren jedoch Hydrogele, die unter Verwendung von Polyallylthiern als Vernetzer und durch saure Homopolymerisation von Acrylsäure hergestellt 30 werden. Geeignete Vernetzer sind Pentaerythritoltri- und -tetraallylether, Polyethylenglykoldiallylether, Monoethylenglykol-diallylether, Glyceroldi- und Triallylether, Polyallylether auf Basis Sorbitol, sowie ethoxylierte Varianten davon. Weiterhin besonders bevorzugte Vernetzer sind die Polyethylenglykol-diacrylate, ethoxylierte Derivate von 35 Trimethylolpropantriacrylat z.B. Sartomer SR 9035, sowie ethoxylierte Derivate von Glycerindiacrylat und Glycerintriacyrat. Selbstverständlich können auch Gemische der obigen Vernetzer eingesetzt werden.
- 40 Ganz besonders bevorzugt sind solche Hydrogele, die mit einem erfindungsgemäß hergestellten Ester F als Radikalvernetzer hergestellt werden.

Das wasserabsorbierende Polymer ist bevorzugt eine polymere Acrylsäure oder ein Polyacrylat. Die Herstellung dieses wasserabsorbierenden Polymeren kann nach einem aus der Literatur bekannten Verfahren erfolgen. Bevorzugt sind Polymere, die vernetzende Comonomere enthalten (0,001 - 10 mol-%), ganz besonders bevorzugt 5 sind jedoch Polymere, die über radikalische Polymerisation erhalten wurden und bei denen ein mehrfunktioneller ethylenisch ungesättigter Radikalvernetzer verwendet wurde.

Die hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele können durch an sich bekannte Polymerisationsverfahren hergestellt werden. Bevorzugt ist die Polymerisation in wäßriger Lösung nach dem Verfahren der sogenannten Gelpolymerisation. Dabei werden wie oben angeführt verdünnte, bevorzugt wäßrige, besonders bevorzugt 15 bis 50 Gew.-% 10 ige wäßrige Lösungen eines oder mehrerer hydrophiler Monomerer und gegebenenfalls einer geeigneten Ppropfgrundlage L in Gegenwart eines Radikalinitiators bevorzugt 15 ohne mechanische Durchmischung unter Ausnutzung des Trommsdorff-Norrish-Effektes (Makromol. Chem. 1, 169 (1947)), polymerisiert. Die Polymerisationsreaktion kann im Temperaturbereich zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 100°C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden. Wie üblich kann die Polymerisation auch in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden. Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche elektromagnetische Strahlen oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren K herangezogen werden, z. B. organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Methylethyleketonperoxid, Cumolhydroperoxid, Azoverbindungen wie Azodiisobutyronitril sowie anorganische Peroxide, 20 25 verbindungen wie $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder H_2O_2 .

Sie können gegebenenfalls in Kombination mit Reduktionsmitteln wie z.B. Ascorbinsäure, Natriumhydrogensulfit, und Eisen(II)-sulfat oder Redoxsystemen, welche als reduzierende Komponente eine aliphatische und aromatische Sulfinsäure, wie Benzolsulfinsäure und Toluolsulfinsäure oder Derivate dieser Säuren enthalten, wie z. B. Mannichaddukte aus Sulfinsäuren, Aldehyden und Aminoverbindungen, wie sie in der DE-C-1 301 566 beschrieben sind, verwendet werden. Durch mehrstündiges Nachheizen der Polymerisatgele im Temperaturbereich 50° bis 130°C, vorzugsweise 70° bis 30 35 100°C, können die Qualitätseigenschaften der Polymerivate noch verbessert werden.

Die erhaltenen Gele werden zu 0 - 100 mol-%, bevorzugt zu 25 - 100 mol-%, und besonders bevorzugt zu 50 - 85 mol-% bezogen auf eingesetztes Monomer neutralisiert, wobei die üblichen Neutralisationsmittel verwendet werden können, bevorzugt Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallocide oder die entsprechenden Alkalimetallcarbonate, besonders bevorzugt jedoch Natriumhydroxid, Natriumcarbonat und Natriumhydrogen-carbonat. 40

- Üblicherweise wird die Neutralisation durch Einmischung des Neutralisationsmittels als wässrige Lösung oder bevorzugt auch als Feststoff erreicht. Das Gel wird hierzu mechanisch zerkleinert, z.B. mittels eines Fleischwolfes, und das Neutralisationsmittel wird aufgesprüht, übergestreut oder aufgegossen, und dann sorgfältig untergemischt.
- 5 Dazu kann die erhaltene Gelmasse noch mehrmals zur Homogenisierung gewolft werden. Die neutralisierte Gelmasse wird dann mit einem Band- oder Walzentrockner getrocknet bis der Restfeuchtegehalt vorzugsweise unter 10 Gew.-%, insbesondere unter 5 Gew.-% liegt.
- 10 Die Polymerisation an sich kann aber auch nach jedem anderen der in der Literatur beschriebenen Verfahren durchgeführt werden. Insbesondere kann die Neutralisation der Acrylsäure auch vor der Polymerisation durchgeführt werden, wie oben im Schritt f) beschrieben. Die Polymerisation kann dann in einem dem Fachmann bekannten Bandreaktor oder einem Knetreaktor kontinuierlich oder auch diskontinuierlich durchgeführt werden. Bei Durchführung der Polymerisation in einem Bandreaktor ist die Initiation mittels elektromagnetischer Strahlung, bevorzugt mittels UV-Strahlung, oder alternativ die Initiation mit einem Redoxinitiatorsystem besonders bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt ist auch die Kombination beider Initiationsmethoden: elektromagnetische Strahlung und chemisches Redoxinitiatorsystem simultan.
- 15 20 n) Das getrocknete Hydrogel kann hiernach gemahlen und gesiebt werden, wobei zur Mahlung üblicherweise Walzenstühle, Stiftmühlen oder Schwingmühlen eingesetzt werden können. Die bevorzugte Partikelgröße des gesiebten Hydrogels liegt vorzugsweise im Bereich 45 - 1000 µm, bevorzugt bei 45 - 850 µm, besonders bevorzugt bei 200 – 850 µm, und ganz besonders bevorzugt bei 300 – 850 µm. In diesen Bereichen liegen bevorzugt 80 Gew.-% der Teilchen, insbesondere 90 Gew.-% der Teilchen. Die Größenverteilung kann mit etablierten Lasermethoden bestimmt werden.
- 25 30 Selbstverständlich können Chromanole zur Stabilisierung in Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäureestern von Monoalkoholen in einer Veresterung eingesetzt werden.
- Bevorzugte Monoalkohole sind Monoalkohole mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt solchen mit 1 bis 4 und besonders bevorzugt solchen mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugte Monoalkohole sind Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol und 2-Ethylhexanol, ganz besonders bevorzugt Methanol, Ethanol und n-Butanol die zu entsprechend niedrigen (Meth)Acrylsäureestern führen.
- 35 40

- Beispiele für hochsiedende Monoalkohole sind tert. Butylcyclohexanol, Laurylalkohol (1-Dodecanol), Myristylalkohol (1-Tetradecanol), Cetylalkohol (1-Hexadecanol), Stearylalkohol (1-Octadecanol), 9-cis-Octadecen-1-ol (Oleylalkohol), 9-trans-Octadecen-1-ol (Erucylalkohol), 9-cis-Octadecen-1,12-diol (Ricinolalkohol), all-cis-9,12-Octadecadien-1-ol (Linoleylalkohol), all-cis-9,12,15-Octadecatrien-1-ol (Linolenylalkohol), 1-Eicosanol (Arachidylalkohol), 9-cis-Eicosen-1-ol (Gadoleylalkohol), 1-Docosanol (Behenylalkohol), 1-3-cis-Docosen-1-ol (Erucylalkohol) und 1-3-trans-Docosen-1-ol (Brassidylalkohol).
- 5 10 Weiterhin kann es sich um ethoxylierte und/oder propoxylierte Alkohole sowie gemischt-ethoxylierte/propxoylierte Alkohole wie
- 15 $R^{26}-(O-CH_2-CH_2)_x-OH$ oder
worin
20 R^{26} für C₁ bis C₂₂-Alkyl und
x für eine ganze Zahl zwischen 1 und 20
steht,
- 25 handeln.
- Beispiele für R²⁶ sind Methyl, Ethyl, iso-Propyl, n-Propyl, Allyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek-Butyl, tert-Butyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl oder n-Eicosyl.
- 30 35 Die Herstellung solcher (Meth)Acrylsäureester von Monoalkoholen erfolgt häufig kontinuierlich. Verfahren zur Herstellung dieser (Meth)Acrylsäureester sind beispielsweise beschrieben in EP-A1 733 617, DE-OS 25 48 561, DE-A1 196 04 252, DE-A1 196 04 253, DE-A1 196 04 267 und WO 00/78702, auf die hiermit durch Referenznahme im Rahmen dieser Offenbarung Bezug genommen wird.

In dieser Schrift verwendete ppm- und Prozentangaben beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf Gewichtsprozente und -ppm.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, aber nicht auf diese Beispiele einschränken.

Beispiele

5

Beispiel 1:

45 Teile eines ethoxylierten Trimethylopropans mit Molekulargewicht Mn ca. 450,
55 Teile Acrylsäure, 70 Teile Methylcyclohexan, 1 Teil Hydrochinon-monomethylether,
10 0,4 Teile 2,2,5,7,8,-Pentamethyl-6-chromanol und 1 Teil Schwefelsäure wurden zu-
sammengegeben, unter einem Stickstoff-Sauerstoffgemisch mit 6 Vol% Sauerstoff zum
Rückfluß erhitzt und solange ausgekreist, bis kein Wasser mehr abdestilliert. Danach
destillierte man das Schleppmittel ab. Der über IR bestimmte Veresterungsgrad betrug
ca. 80%.

15

Man bestimmte die Ablagerungen an Polymerisat am Kessel und maß die Farbzahl
nach HAZEN (DIN ISO 6271).

Ablagerungen: 0 Teile Farbzahl: 71

20

Beispiel 2:

45 Teile eines ethoxylierten Trimethylopropans mit Molekulargewicht Mn ca. 450,
55 Teile Acrylsäure, 70 Teile Methylcyclohexan, 1 Teil Hydrochinon-monomethylether,
25 0,2 Teile 2,2,5,7,8,-Pentamethyl-6-chromanol und 1 Teil Schwefelsäure wurden zu-
sammengegeben, unter einem Stickstoff-Sauerstoffgemisch mit 6 Vol% Sauerstoff zum
Rückfluß erhitzt und solange ausgekreist, bis kein Wasser mehr abdestilliert. Danach
destillierte man das Schleppmittel ab. Der über IR bestimmte Veresterungsgrad betrug
ca. 80%.

30

Ablagerungen: 1 Teil Farbzahl: 70

Beispiel 3:

35 97 Teile Poly-tetrahydrofuran vom Mn ca. 650, 55 Teile Acrylsäure, 70 Teile Methylcy-
clohexan, 1 Teil Hydrochinon-monomethylether, 0,4 Teile 2,2,5,7,8,-Pentamethyl-6-
chromanol und 1 Teil Schwefelsäure wurden zusammengegeben, unter einem Stick-
stoff-Sauerstoffgemisch mit 6 Vol% Sauerstoff zum Rückfluß erhitzt und solange aus-
gekreist, bis kein Wasser mehr abdestillierte. Danach destillierte man das Schleppmit-
tel ab. Der über IR bestimmte Veresterungsgrad betrug ca. 75%.

Ablagerungen: 0 Farbzahl: 85

Vergleichsbeispiel 1:

- 45 Teile eines ethoxylierten Trimethylopropans mit Molekulargewicht Mn ca. 450,
55 Teile Acrylsäure, 70 Teile Methylcyclohexan, 1 Teil Hydrochinon-monomethylether,
5 0,4 Teile Kerobit TBK (2,6 di-t-butylkresol) und 1 Teil Schwefelsäure wurden
zusammengegeben, unter einem Stickstoff-Sauerstoffgemisch mit 6 Vol% Sauerstoff
zum Rückfluß erhitzt und solange ausgetragen, bis kein Wasser mehr abdestillierte.
Danach destillierte man das Schleppmittel ab. Der über IR bestimmte Veresterungsgrad betrug ca. 80%.

10 Ablagerungen: 2 Teile Farbzahl: 131

Vergleichsbeispiel 2:

- 15 45 Teile eines ethoxylierten Trimethylopropans mit Molekulargewicht Mn ca. 450,
55 Teile Acrylsäure, 70 Teile Methylcyclohexan, 1 Teil Hydrochinon-monomethylether,
0,4 Teile Vitamin E und 1 Teil Schwefelsäure wurden zusammengegeben, unter einem
Stickstoff-Sauerstoffgemisch mit 6 Vol% Sauerstoff zum Rückfluß erhitzt und solange
ausgetragen, bis kein Wasser mehr abdestillierte. Danach destillierte man das
20 Schleppmittel ab. Der über IR bestimmte Veresterungsgrad betrug ca. 80%.

Ablagerungen: 3 Teile Farbzahl: 51

Vergleichsbeispiel 3:

- 25 45 Teile eines ethoxylierten Trimethylopropans mit Molekulargewicht Mn ca. 450,
55 Teile Acrylsäure, 70 Teile Methylcyclohexan, 1 Teil Hydrochinon-monomethylether,
0,4 Teile Irganox® XP 621 (Ciba Spezialitätenchemie, kommerziell verfügbares Stabilisatorgemisch aus Antioxidanz und Peroxidzersetzer) und 1 Teil Schwefelsäure wurden
30 zusammengegeben, unter einem Stickstoff-Sauerstoffgemisch mit 6 Vol% Sauerstoff zum Rückfluß erhitzt und solange ausgetragen, bis kein Wasser mehr abdestillierte. Danach destillierte man das Schleppmittel ab. Der über IR bestimmte Veresterungsgrad betrug ca. 80%.

35 Ablagerungen: 17 Teile Farbzahl: 88

Vergleichsbeispiel 4:

- 40 45 Teile eines ethoxylierten Trimethylopropans mit Molekulargewicht Mn ca. 450,
55 Teile Acrylsäure, 70 Teile Methylcyclohexan, 1 Teil Hydrochinon-monomethylether,
0,4 Teile Trimethylhydrochinon und 1 Teil Schwefelsäure wurden zusammengegeben,
unter einem Stickstoff-Sauerstoffgemisch mit 6 Vol% Sauerstoff zum Rückfluß erhitzt

und solange ausgekreist, bis kein Wasser mehr abdestillierte. Danach destillierte man das Schleppmittel ab. Der über IR bestimmte Veresterungsgrad betrug ca. 80%.

Ablagerungen: 0 Farbzahl: 887

5

Vergleichsbeispiel 5:

45 Teile eines ethoxylierten Trimethylolpropans mit Molekulargewicht Mn ca. 450,
55 Teile Acrylsäure, 70 Teile Methylcyclohexan, 1 Teil Hydrochinon-monomethylether,
10 0,4 Teile 2-t-butyl-hydroxy-4-anisol und 1 Teil Schwefelsäure wurden zusammen-
gegeben, unter einem Stickstoff-Sauerstoffgemisch mit 6 Vol% Sauerstoff zum
Rückfluß erhitzt und solange ausgekreist, bis kein Wasser mehr abdestillierte. Danach
destillierte man das Schleppmittel ab. Der über IR bestimmte Veresterungsgrad betrug
ca. 80%.

15

Ablagerungen: 1 Teil Farbzahl: 148

Patentansprüche

1) Verfahren zur Herstellung eines Esters F eines Polyalkohols A mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure B, umfassend die Schritte

5

a) Umsetzung eines Polyalkohols A mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure B in Anwesenheit mindestens eines Verestierungskatalysators C und mindestens eines Polymerisationsinhibitors D sowie gegebenenfalls eines mit Wasser ein Azeotrop bildenden Lösungsmittels E unter Bildung eines Esters F,

10

b) gegebenenfalls Entfernen zumindest eines Teils des in a) entstehenden Wassers aus dem Reaktionsgemisch, wobei b) während und/oder nach a) erfolgen kann,

15

f) gegebenenfalls Neutralisation des Reaktionsgemisches,

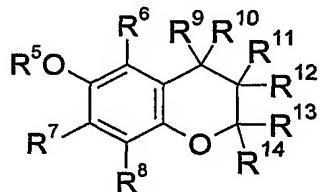
h) falls ein Lösungsmittel E eingesetzt wurde gegebenenfalls Entfernen dieses Lösungsmittels durch Destillation und/oder

20

i) Strippen mit einem unter den Reaktionsbedingungen inertem Gas,

dadurch gekennzeichnet, daß man als Polymerisationsinhibitor D mindestens ein 6-Chromanolderivat der Formel (III),

25



worin

30 $R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}$ und R^{14} unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C₁ bis C₄-Alkyl, C₁ bis C₄-Alkyloxy oder C₆ bis C₁₂-Aryl und

R^5 zusätzlich C₁ bis C₄-Alkylcarbonyl, C₁ bis C₄-Alkyloxycarbonyl, C₆ bis C₁₂-Arylcarbonyl oder C₆ bis C₁₂-Aryloxycarbonyl,

35

wobei die genannten Reste jeweils gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte

Iminogruppen unterbrochen oder durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkoxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können,

und R¹³ zusätzlich Chlor

5

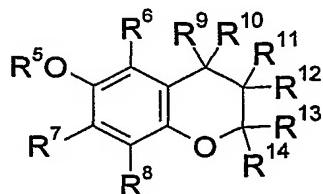
bedeuten,

einsetzt.

10 2) Verfahren zur Herstellung eines vernetzten Hydrogels, umfassend die Schritte

- a) Umsetzung eines Polyalkohols A mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure B in Anwesenheit mindestens eines Veresterrungskatalysators C und mindestens eines Polymerisationsinhibitors D sowie gegebenenfalls eines mit Wasser ein Azeotrop bildenden Lösungsmittels E unter Bildung eines Esters F,
- b) gegebenenfalls Entfernen zumindest eines Teils des in a) entstehenden Wassers aus dem Reaktionsgemisch, wobei b) während und/oder nach a) erfolgen kann,
- f) gegebenenfalls Neutralisation des Reaktionsgemisches,
- h) falls ein Lösungsmittel E eingesetzt wurde gegebenenfalls Entfernen dieses Lösungsmittels durch Destillation und/oder
- i) Strippen mit einem unter den Reaktionsbedingungen inertem Gas,
- k) Polymerisieren des Reaktionsgemisches aus einer der Stufen a) bis i), so weit durchlaufen, mit gegebenenfalls zusätzlichen monoethylenisch ungesättigten Verbindungen N, sowie gegebenenfalls mindestens einem weiteren copolymerisierbaren hydrophilen Monomer M in Gegenwart mindestens eines Radikalstarters K und gegebenenfalls mindestens einer Ppropfgrundlage L,
- l) gegebenenfalls Nachvernetzung des aus k) erhaltenen Reaktionsgemisches,
- m) Trocknung des aus k) oder l) erhaltenen Reaktionsgemisches und
- n) gegebenenfalls Mahlen und/oder Sieben des aus k), l) oder m) erhaltenen Reaktionsgemisches,

dadurch gekennzeichnet, daß man als Polymerisationsinhibitors D mindestens ein 6-Chromanolderivat der Formel (III),



5

wie in Anspruch 1 definiert,

einsetzt.

10

3) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (III) R⁵ und R⁹ bis R¹² jeweils Wasserstoff, R⁶, R⁷ und R⁸ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl und R¹³ und R¹⁴ jeweils Methyl sind.

15

4) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein 6-Chromanolderivat ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend 2,2,5,7,8-Penta-methyl-6-chromanol, 2,2,5,7-Tetramethyl-6-chromanol, 2,2,5,8-Tetramethyl-6-chromanol, 2,2,7,8-Tetramethyl-6-chromanol, 2,2,5-Trimethyl-6-chromanol, 2,2,7-Trimethyl-6-chromanol und 2,2,8-Trimethyl-6-chromanol.

20

5) Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens einen der Reaktionsschritte a) und b) in Gegenwart eines sauerstoffhaltigen Gases durchführt.

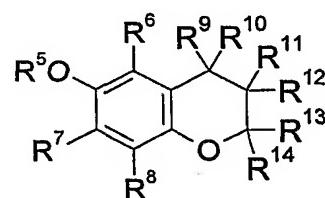
25

6) Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyalkohol A ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Trimethylolbutan, Trimethylopropan, Trimethylolethan, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolester, Pentaerythrit, Glycerin, 1,2-Ethylenglykol, 1,2-Propylen-glykol, 2-Ethyl-1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-Propandiol, Hydrochinon, Bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol B, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, 1,1-, 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexadiol, But-2-en-1,4-diol und But-2-in-1,4-diol, die jeweils gegebenenfalls alkoxyliert sein kön-nen.

30

7) Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß statt einer Carbonsäure B ein C₁-C₄-Alkylester einer Carbonsäure B und statt eines Versterungskatalysators C ein Umesterungskatalysator eingesetzt wird.

- 8) Vernetztes Hydrogel, erhältlich nach einem Verfahren eines der Ansprüche 2 bis 6.
- 9) 5 Vernetztes Hydrogel, enthaltend mindestens ein hydrophiles Monomer M in ein-polymerisierter Form, vernetzt mit einem Ester F enthaltenden Reaktionsge-misch, wie es erhältlich nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 6 ist.
- 10) 10 Vernetztes Hydrogel, enthaltend mindestens ein 6-Chromanolderivat der Formel (III),



wie in Anspruch 1 definiert.

- 15 11) 15 Verwendung eines vernetzten Hydrogels gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9 in Hygieneartikeln, Verpackungsmaterialien und in Nonwovens.
- 12) 20 Verwendung von Reaktionsgemischen aus der Herstellung eines (Meth)Acrylsäureesters eines Polyalkohols oder eines aufgereinigten (Meth)Acrylsäureesters, die mindestens ein 6-Chromanolderivat der Formel (III) wie in Anspruch 1 definiert, enthalten, als Radikalvernetzer von wasserabsorbierenden Hydrogelen.
- 13) 25 Verwendung von 6-Chromanolderivaten der Formel (III) wie in Anspruch 1 definiert als Stabilisator in der Herstellung von (Meth)Acrylsäureestern.
- 14) 30 Verwendung gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der (Meth)Acrylsäureester als Radikalvernetzer in Hydrogelen eingesetzt wird:
- 15) 35 Stoffgemisch enthaltend
- mindestens ein 6-Chromanolderivate gemäß Formel (III) wie in Anspruch 1 definiert und
- mindestens einen Stabilisator ausgewählt aus der Gruppe umfassend Phenole, Chinone und Hydrochinone, N-Oxyle, aromatische Amine, Phenylendiamine, Sulfonamide, Oxime, Hydroxylamine, Harnstoffderivate, phosphorhaltige Verbindungen, schwefelhaltige Verbindungen und Metallsalze.

16) Stoffgemisch gemäß Anspruch 15, enthaltend

mindestens ein 6-Chromanolderivate gemäß Formel (III) wie in Anspruch 1 definiert und

5

mindestens einen Stabilisator ausgewählt aus der Gruppe umfassend Phenothiazin, Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether und Hypophosphorige Säure.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/001533

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C67/08 C07C67/62 C07C69/54 C08G65/332 C08G65/26
A61L15/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C08G A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | EP 0 376 090 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 4 July 1990 (1990-07-04) cited in the application claims; examples ----- | 1,3-7,13 |
| X | DE 102 25 943 A1 (BASF AG) 8 January 2004 (2004-01-08) page 34, paragraph 89 – page 35 claims 1,18 ----- -/- | 1-14 |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Z" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 June 2005

Date of mailing of the international search report

24/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL – 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kardinal, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/001533

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ^a | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------------------|---|-----------------------|
| A | <p>DATABASE CA 'Online!' CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; "Coumarone derivative-based stabilizers for organic compounds" XP002331759 retrieved from STN Database accession no. 1985:524489 cited in the application abstract & JP 60 072980 A2 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD., JAPAN) 25 April 1985 (1985-04-25) -----</p> | 1,2,13, 15 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/001533

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|----|------------------|--|---|--|--|
| EP 0376090 | A | 04-07-1990 | | DE 3843930 A1 AU 623222 B2 AU 4971890 A CA 2006431 A1 DE 58907195 D1 WO 9007485 A1 EP 0376090 A1 EP 0449913 A1 ES 2050427 T3 JP 4502466 T US 5648518 A | | 28-06-1990 07-05-1992 05-09-1991 24-06-1990 14-04-1994 12-07-1990 04-07-1990 09-10-1991 16-05-1994 07-05-1992 15-07-1997 |
| DE 10225943 | A1 | 08-01-2004 | | AU 2003238476 A1 AU 2003238490 A1 AU 2003242636 A1 AU 2003274698 A1 BR 0311489 A BR 0311498 A BR 0311500 A BR 0311501 A CA 2487030 A1 CA 2487031 A1 CA 2488226 A1 WO 03104299 A1 WO 03104300 A1 WO 03104301 A1 WO 03104302 A1 EP 1516008 A1 EP 1516009 A1 EP 1517942 A1 EP 1516010 A1 | | 22-12-2003 22-12-2003 22-12-2003 22-12-2003 15-03-2005 15-03-2005 08-03-2005 22-02-2005 18-12-2003 18-12-2003 18-12-2003 18-12-2003 18-12-2003 18-12-2003 18-12-2003 23-03-2005 23-03-2005 30-03-2005 23-03-2005 |
| JP 60072980 | A2 | 25-04-1985 | | JP 60072980 A | | 25-04-1985 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001533

| A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES | | | | |
|--|-----------|-----------|-----------|----------------------|
| IPK 7 | C07C67/08 | C07C67/62 | C07C69/54 | C08G65/332 C08G65/26 |

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C C08G A61L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | EP 0 376 090 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 4. Juli 1990 (1990-07-04) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele ----- | 1, 3-7, 13 |
| X | DE 102 25 943 A1 (BASF AG) 8. Januar 2004 (2004-01-08) Seite 34, Absatz 89 - Seite 35 Ansprüche 1, 18 ----- -/- | 1-14 |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

| | |
|---|---|
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts |
| 14. Juni 2005 | 24/06/2005 |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter Bediensteter Kardinal, S |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001533

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A | <p>DATABASE CA 'Online!' CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; "Coumarone derivative-based stabilizers for organic compounds" XP002331759 gefunden im STN Database accession no. 1985:524489 in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung & JP 60 072980 A2 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD., JAPAN) 25. April 1985 (1985-04-25)</p> <p>-----</p> | 1,2,13, 15 |

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/001533

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|---|----|----------------------------|--|---|--|--|
| EP 0376090 | A | 04-07-1990 | | DE 3843930 A1 AU 623222 B2 AU 4971890 A CA 2006431 A1 DE 58907195 D1 WO 9007485 A1 EP 0376090 A1 EP 0449913 A1 ES 2050427 T3 JP 4502466 T US 5648518 A | | 28-06-1990 07-05-1992 05-09-1991 24-06-1990 14-04-1994 12-07-1990 04-07-1990 09-10-1991 16-05-1994 07-05-1992 15-07-1997 |
| DE 10225943 | A1 | 08-01-2004 | | AU 2003238476 A1 AU 2003238490 A1 AU 2003242636 A1 AU 2003274698 A1 BR 0311489 A BR 0311498 A BR 0311500 A BR 0311501 A CA 2487030 A1 CA 2487031 A1 CA 2488226 A1 WO 03104299 A1 WO 03104300 A1 WO 03104301 A1 WO 03104302 A1 EP 1516008 A1 EP 1516009 A1 EP 1517942 A1 EP 1516010 A1 | | 22-12-2003 22-12-2003 22-12-2003 22-12-2003 15-03-2005 15-03-2005 08-03-2005 22-02-2005 18-12-2003 18-12-2003 18-12-2003 18-12-2003 18-12-2003 18-12-2003 18-12-2003 23-03-2005 23-03-2005 30-03-2005 23-03-2005 |
| JP 60072980 | A2 | 25-04-1985 | | JP 60072980 A | | 25-04-1985 |